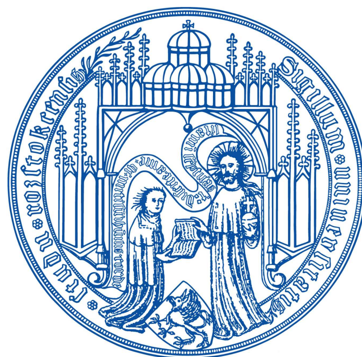
Anion-Kation-Wechselwirkungen in ionischen Flüssigkeiten: Wasserstoffbrückenbindungen und ihre Bedeutung für deren Struktur, Dynamik und Eigenschaften

Dissertation

zur
Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer.nat.)
der Mathematisch–Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock



vorgelegt von
Dipl. Chem. Alexander Wulf,
geb. am 14.10.1979 in Guben

Rostock, April 2011

URN: urn:nbn:de:gbv:28-diss2011-0119-6

1. Gutachter: Prof. Dr. Ralf Ludwig, Universität Rostock
2. Gutachter: Prof. Dr. Frank Endres, Technische Universität Clausthal
3. Gutachter: Prof. Dr. Hermann Weingärtner, Ruhr–Universität Bochum

Datum der Verteidigung: 14. Juli 2011

„Alles Übel rührt daher, dass wir unfähig sind, allein in einem stillen Raum zu sitzen"

Blaise Pascal (1623 – 1662)

Für Christiane. . .   Zur Erinnerung.

Danksagung

Das Gelingen dieser Arbeit war nur durch die Unterstützung vieler Personen möglich, denen ich an dieser Stelle meinen tiefsten Dank aussprechen möchte.

Dieser gilt an erster Stelle meinem Mentor, Prof. Dr. Ralf Ludwig. Er gab mir die Möglichkeit, an einem spannenden und hochaktuellen Thema zu arbeiten. Dabei ließ er mir stets den nötigen Freiraum, den ein Mensch nicht nur für seine wissenschaftliche, sondern auch für seine persönliche Entwicklung benötigt. Ich empfand unsere Zusammenarbeit stets als angenehm, freundschaftlich, respektvoll und unkompliziert. Besonders wichtig und anerkennenswert ist es, dass seine Tür nicht nur zur Diskussion wissenschaftlicher Fragen, sondern auch bei Problemen anderer Natur für mich stets geöffnet war. Ich habe in dieser Zeit nicht nur in wissenschaftlicher Hinsicht viel gelernt.

Ein besonders großes Dankeschön gebührt Dr. Koichi Fumino, der maßgeblichen Anteil am Erfolg dieser Arbeit hat. Ohne sein unermüdliches Engagement, seine Zuverlässigkeit und Präzision und sein experimentelles Geschick wären die Ergebnisse insbesondere in diesem Umfang nicht möglich gewesen. Ich habe viel über japanische Arbeitsethik und Kultur gelernt. Unser Aufenthalt in Yokohama anlässlich der COIL–2 wäre ohne seine Organisation und die staunenswerte japanische Gastfreundschaft wohl viel anstrengender gewesen.

Ich möchte mich auch bei Christiane Wertz bedanken. In ihrem Labor hatte ich während des Studiums zum ersten Mal mit ionischen Flüssigkeiten zu tun. Nicht nur ich, sondern unser gesamter Arbeitskreis hat anfangs von ihrer Hilfe und ihrem Wissen sehr profitiert, da wir allesamt Neulinge auf dem Gebiet der ILs waren. Ihre in mühevoller Kleinarbeit erstellte Datenbank zu IL–Eigenschaften war für die Anfertigung dieser Dissertation von unschätzbarem Wert. Da ihre eigene Arbeit unvollendet blieb, sie diese Zeilen nicht mehr lesen kann und LaTeXpraktischerweise die Titelseite nicht mitzählt, habe ich mich entschlossen, dass ihr die erste Seite dieser Arbeit gehören soll.

Allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Ludwig danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre, alsda wären (in willkürlicher Reihenfolge) Dr. Frank Schulte, Dr. Thorsten Köddermann, Dr. Jörg Holzmann, Kai Wittler, Julian Riemenschneider, Enrico Barsch , Christoph Kubis, Andreas Appelhagen, Dr. Dietmar Paschek, Daniela Kerlé, Eliane Schmidt, Christian Roth und Silke Heckhausen.

Anika Rose und Dagmar Klasen danke ich für die Unterstützung bei den vielen alltäglichen Aufgaben, die zu bewältigen waren, seien es Karl–Fischer–Titrationen, Schmelzpunktbestim-

mungen oder organisatorische Arbeiten. Es ist für jeden Wissenschaftler unverzichtbar, Leute an seiner Seite zu wissen, die dafür sorgen, dass „der Laden läuft“. Das gilt ebenso für Peter Kumm und Martin Riedel von der mechanischen Werkstatt des Instituts, die immer dann eine Lösung parat haben, wenn es etwas nicht von der Stange gibt. Ich bedanke mich bei ihnen für die Anfertigung diverser Küvettenhalter, Heizmäntel und anderem Zubehör für das Spektrometer.

Besonders danken möchte ich auch Dr. Dirk Michalik für die Messung der Relaxationszeiten und die Unterstützung am NMR–Spektrometer. Es wäre eine schöne Konsequenz dieser Arbeit, wenn jemand die dabei erzielten Ergebnisse in zukünftigen Studien nutzen und ausbauen könnte. In diesem Zusammenhang danke ich auch Prof. Dr. Hermann Weingärtner von der Ruhr–Universität Bochum für die Zusammenarbeit auf diesem Gebiet, die in einer gemeinsamen Publikation zum Ausdruck kommt.

Dank gebührt auch den Mitarbeitern verschiedenster Firmen, die mich während meiner Arbeit unterstützt haben. Ich möchte v.a. Jörg Wienecke und Marion Riemschneider von Bruker Optik Leipzig für die Hilfe bei der Erweiterung unseres Spektroskopie–Equipments und bei der Pannenbeseitigung danken. Ferner bedanke ich mich bei Dr. Joachim Weiss von der L.O.T.–Oriel GmbH Darmstadt für die Fachberatung zu verschiedenstem FTIR–Zubehör. Dr. Philip F. Taday von TeraView Ltd. in Cambridge, England, sei für die Anfertigung der THz–Spektren ionischer Flüssigkeiten herzlich gedankt. Den Mitarbeitern der iolitec GmbH in Denzlingen danke ich für den zuverlässigen Nachschub an immer neuen ILs, die, auch wenn sie nicht Bestandteil des Standardkatalogs sind, immer zu fairen Preisen erhältlich waren.

Zu guter Letzt möchte ich natürlich allen Freunden und Bekannten danken, die mich in den letzten Jahren auch jenseits der Wissenschaft unterstützt haben, v.a. Marita und Julia, Mike und Laura, Kira Ludwig, Dr. Heiko Duwensee, Dr. Falko Wachholz und Peggy Wefers.

Erklärung

Ich gebe hiermit folgende Erklärung ab:

1. Die Gelegenheit zum vorliegenden Promotionsverfahren ist mir nicht kommerziell vermittelt worden. Insbesondere habe ich keine Organisation eingeschaltet, die gegen Entgelt Betreuerinnen/Betreuer für die Anfertigung von Dissertationen sucht oder die mir obliegenden Pflichten hinsichtlich der Prüfungsleistungen für mich ganz oder teilweise erledigt.
2. Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.
3. Ich habe ein Verfahren zur Erlangung des Doktorgrades bisher weder an der Universität Rostock noch an einer anderen wissenschaftlichen Einrichtung beantragt. Die vorliegende Dissertation wurde bisher weder im Ausland noch im Inland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Rostock, den 19.04.11 Alexander Wulf

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis ix

Abbildungsverzeichnis xiii

Tabellenverzeichnis xvii

1. Einführung 1

2. Charakterisierung von Struktur, Dynamik und Eigenschaften von ILs 5

3. Zielstellung dieser Arbeit 13

4. Grundlagen und Methoden 15
4.1. Infrarot–Spektroskopie 15
4.1.1. Theoretische Grundlagen 15
4.1.2. Instrumentierung 18
4.2. Raman–Spektroskopie 22
4.2.1. Theoretische Grundlagen 22
4.2.2. Instrumentierung 24
4.3. THz–Spektroskopie 26
4.4. NMR–Spektroskopie: Relaxation und Dynamik 27
4.5. Handhabung der ILs 33
4.6. Bearbeitung und Entfaltung der Spektren 34
4.7. Quantenchemische Rechnungen 36

5. Anion–Kation–Wechselwirkungen in ILs mit Imidazolium–Kationen 41
5.1. Charakterisierung der Wechselwirkung durch Ferninfrarotspektroskopie 41
5.1.1. Komplementäre Informationen aus Raman- und THz–Spektren 50
5.2. Auswirkungen gezielter Modifikationen am Imidazoliumring 52
5.3. Kontroverse Ansichten zu Wasserstoffbrücken in Imidazolium–ILs 62
5.4. Imidazolium–ILs mit verschiedenen Möglichkeiten für H–Brücken 64
5.5. Struktur–Eigenschaftsbeziehungen am Beispiel der Verdampfungsenthalpie 73

6. Anion–Kation–Wechselwirkungen in protischen ILs **81**
6.1. H–Brücken–Netzwerke – Ähnlichkeiten mit Wasser 82
6.2. Variation des Verhältnisses zwischen Coulomb–Kräften und H–Brücken 88

7. Struktur–Dynamik–Beziehungen in ionischen Flüssigkeiten **97**
7.1. Vergleich der IR- und NMR–Eigenschaften von ILs mit Imidazolium–Kation . . . 97
7.2. NMR–Korrelationszeiten: Rotatorische Dynamik einzelner Teilchen 101

8. Zusammenfassung und Ausblick **111**

A. Anhang **115**
A.1. Messparameter 115
A.2. Physikalische Eigenschaften verwendeter ILs 116
A.3. Temperaturabhängige FTIR–Spektren 120
A.4. Entfaltete FTIR–Spektren 127
A.5. Berechnete Energien von IL–Aggregaten 128
A.6. Deuterierung von Imidazolium–ILs 129

Literaturverzeichnis **131**

Abkürzungsverzeichnis

Da in der Literatur kein verbindliches System zur Benennung der Kurzformen für IL–Kationen und -Anionen existiert, sondern z.T. eine Vielzahl verschiedener Bezeichnungen, werden die Abkürzungen so gewählt, dass innerhalb der Arbeit eine möglichst konsistente Nomenklatur gewahrt wird.

IL–Kationen:

$[C_1mim]^+$	1,3-Dimethylimidazolium
$[C_2mim]^+$	1-Ethyl-3-methylimidazolium
$[C_4mim]^+$	1-Butyl-3-methylimidazolium
$[C_6mim]^+$	1-Hexyl-3-methylimidazolium
$[C_8mim]^+$	1-Methyl-3-octylimidazolium
$[C_2C_1mim]^+$	1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium
$[C_3C_1mim]^+$	1,2-Dimethyl-3-propylimidazolium
$[C_4C_1mim]^+$	1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium
$[C_2\text{-}3,5\text{-dimim}]^+$	1-Ethyl-3,5-dimethylimidazolium
$[1\text{-mim}]^+$	1-Methylimidazolium
$[1,2\text{-Dimim}]^+$	1,2-Dimethylimidazolium
$[1,3\text{-Dimim}]^+$	1,3-Dimethylimidazolium
$[1,2,3\text{-Trimim}]^+$	1,2,3-Trimethylimidazolium
$[EtNH_3]^+$	Ethylammonium
$[PrNH_3]^+$	Propylammonium
$[Me_2NH_2]^+$	Dimethylammonium

IL–Anionen:

$[NTf_2]^-$	Bis-(trifluormethylsulfonyl)imid
$[beti]^-$	Bis-(pentafluorethylsulfonyl)imid
$[EtSO_4]^-$	Ethylsulfat
$[N(CN)_2]^-$	Dicyanamid

$[SCN]^-$	Thiocyanat
$[C(CN)_3]^-$	Tricyanomethid
$[B(CN)_4]^-$	Tetracyanoborat
$[NO_3]^-$	Nitrat
$[BuSO_4]^-$	Butylsulfat
$[BF_4]^-$	Tetrafluoroborat
$[PF_6]^-$	Hexafluorophosphat
$[TfO]^-$	Trifluormethansulfonat
$[FAP]^-$	Tris-(pentafluorethyl)trifluorphosphat

Sonstige Abkürzungen:

3-21G, 6-31+G*	split–valence–Basissätze
B3LYP	Becke–3–Term–Lee–Yang–Parr Dichtefunktional
BSSE	basis set superposition error
CP	Counterpoise
CPMD	Car–Parrinello Molekulardynamik
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DRS	Dielektrische Relaxationsspektroskopie
DTGS	Deuteriertes Triglycinsulfat
FIR	fernes Infrarot
FTIR	Fourier–Transform–Infrarotspektroskopie
IL	ionic liquid
INS	inelastische Neutronenstreuung
IP	Ionenpaar
MCT	Mercury–Cadmium–Telluride
MD	Molekulardynamik
MIR	mittleres Infrarot
NBO	natural bond orbital
NIR	nahes Infrarot
NMR	nuclear magnetic resonance
NQR	nuclear quadrupole resonance
OHD–RIKES	optisch–heterodyn detektierte, Raman–induzierte Kerr–Effekt–Spektroskopie

OKE	optischer Kerr–Effekt
PE	Polyethylen
QENS	quasi–elastische Neutronenstreuung
QSPR	quantitative structure–property relationships
PIL	protic ionic liquid
RHF	restricted Hartree–Fock
RTIL	room temperature ionic liquid
SiC	Siliciumcarbid
STM	scanning tunneling microscopy
THz	Terahertz
THz–TDS	Terahertz time–domain spectroscopy
TMS	Tetramethylsilan

Physikalische Größen:

α	Polarisierbarkeit
γ	out–of–plane–Deformationsschwingung
	gyromagnetisches Verhältnis
δ	Deformationsschwingung
$\delta\,^1H$	protonen–chemische Verschiebung
η	dynamische Viskosität
	Asymmetrieparameter des elektrischen Feldgradienten
Θ	Impulswinkel
μ	reduzierte Masse
$\hat{\mu}$	Dipolmomentoperator
$\vec{\mu}$	Dipolmoment
ν	Frequenz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
ν_s, ν_{as}	symmetrische und asymmetrische Streckschwingung
τ_c	rotatorische Korrelationszeit
τ_D	rotatorische Korrelationszeit für Deuterium
χ	Quadrupolkopplungskonstante
ψ	Wellenfunktion
ω	Kreisfrequenz
$\vec{B}$	magnetische Flussdichte

E	Energie
eQ	Kernquadrupolmoment
eq	Hauptkomponente des elektrischen Feldgradiententensors
$\hat{H}$	Hamilton–Operator
h, $\hbar$	Plancksches Wirkungsquantum
I	Intensität
	Kernspinquantenzahl
k_B	Boltzmann–Konstante
M	Nettomagnetisierung
N	Teilchenzahl
Q_m	Schwingungskoordinate
R_1	Spin–Gitter–Relaxationsrate
R_2	Spin–Spin–Relaxationsrate
T	thermodynamische Temperatur
T_1	Spin–Gitter–Relaxationszeit
T_2	Spin–Spin–Relaxationszeit
T_g	Glasübergangstemperatur
T_m	Schmelztemperatur
$V(x)$	potentielle Energie
v	Schwingungsquantenzahl

Abbildungsverzeichnis

4.1. Strahlengang des Bruker VERTEX 70 FTIR–Spektrometers 19
4.2. Schematischer Bau der Flüssigkeitsküvette für IR–Messungen 21
4.3. Strahlengang des Raman–Moduls Bruker RAM II 25
4.4. Flüssigkeitsküvette für Raman–Messungen 26
4.5. Bestimmung eines kalibrierten Kernquadrupolmoments auf B3LYP/6-31+G*–Niveau 32
4.6. Energieniveauschema für die Donor–Akzeptor–Wechselwirkung einer H–Brücke . 39

5.1. Ferninfrarotspektren von Imidazolium–ILs 42
5.2. Entfaltete Ferninfrarotspektren von Imidazolium–ILs 43
5.3. Vergleich zwischen experimentellem Spektrum und berechneten Frequenzen für $[C_2mim][N(CN)_2]$ 44
5.4. Berechnete niedrigfrequente Schwingungsmoden eines $[C_2mim][N(CN)_2]$–Ionenpaars 44
5.5. Streck- und Deformationsschwingungen einer C(2)—H$\cdots$A$^-$ Wasserstoffbrücke . 45
5.6. Mittelinfrarotspektren von Imidazolium–ILs 46
5.7. Relation zwischen Bindungsenergien und intermolekularen Frequenzen 48
5.8. Relation zwischen intra- und intermolekularen Schwingungsfrequenzen 49
5.9. FIR-, Raman- und THz–Spektren von Imidazolium–ILs im Vergleich 50
5.10. Reduzierte Ramanspektren von Imidazolium–ILs 51
5.11. Logarithmisch dargestellte THz–Spektren von Imidazolium–ILs 52
5.12. Struktur der Imidazoliumkationen $[C_2mim]^+$ und $[C_2C_1mim]^+$. 53
5.13. FTIR–Spektren von $[C_2mim][NTf_2]$ und $[C_2C_1mim][NTf_2]$ im mittleren Infrarot . 54
5.14. FTIR–Spektren von $[C_2mim][NTf_2]$ und $[C_2C_1mim][NTf_2]$ im fernen Infrarot . . . 55
5.15. Ionenpaarstrukturen von $[C_2mim][NTf_2]$ und $[C_2C_1mim][NTf_2]$ 55
5.16. FIR–Spektren einer 50 mol%–Mischung aus $[C_2mim][NTf_2]$ und $[C_2C_1mim][NTf_2]$ 57
5.17. Schematische Struktur einer Imidazolium–IL mit Symmetriedefekten 59
5.18. Schmelzpunkte und dynamische Viskositäten verschiedener Imidazolium–ILs . . . 61
5.19. Vier IL–Anionen mit verschiedener Ladungsdichte 62
5.20. C—H–Streckschwingungen und Ringschwingungen von $[C_2mim][SCN]$, $[C_2mim][N(CN)_2]$, $[C_2mim][C(CN)_3]$ und $[C_2mim][B(CN)_4]$ 63
5.21. Clusterfrequenzen von $([C_nmim][SCN])_x$ und exp. Spektrum von $[C_2mim][SCN]$. 64
5.22. Imidazolium–Kationen mit unterschiedlicher Zahl von H–Brücken 65

5.23. FIR–Spektren von Imidazolium–ILs mit verschiedenen Möglichkeiten für H–Brücken am Kation . . . 66
5.24. Entfaltete FIR–Spektren von [1,2,3-Trimim][NTf_2], [1,3-Dimim][NTf_2], [1,2-Dimim][NTf_2] und [1-mim][NTf_2] . . . 67
5.25. MIR–Spektren von Imidazolium–ILs mit verschiedenen Möglichkeiten für H–Brücken am Kation . . . 68
5.26. Relation zwischen Bindungsenergien und intermolekularen Frequenzen von [1,2,3-Trimim][NTf_2], [1,3-Dimim][NTf_2], [1,2-Dimim][NTf_2] und [1-mim][NTf_2] . 70
5.27. Beitrag einzelner H–Brücken zur Gesamtbindungsenergie in [1,2,3-Trimim][NTf_2], [1,3-Dimim][NTf_2], [1,2-Dimim][NTf_2] und [1-mim][NTf_2] . . . 71
5.28. Ferninfrarotspektren verschiedener Imidazolium–ILs [C_2mim][A] . . . 74
5.29. Kettenlängenabhängigkeit von $\Delta_{vap}H_m^\ominus(298)$ für [$C_n$mim][NTf_2] und [$C_n$mim][beti] 76
5.30. Korrelation zwischen $\Delta_{vap}H_m^\ominus(298)$ und intermolekularen Frequenzen . . . 77
5.31. Ferninfrarotspektren der ILs [$C_n$mim][NTf_2] mit $n = 2 - 8$ . . . 78
5.32. Relation zwischen Bindungsenergien und intermolekularen Frequenzen von [C_2mim][$B(CN)_4$], [C_2mim][$C(CN)_3$], [C_2mim][$N(CN)_2$] und [C_2mim][SCN] . 79

6.1. Ferninfrarotspektren von [$EtNH_3$][NO_3], [$PrNH_3$][NO_3] und [Me_2NH_2][NO_3] . . . 83
6.2. Vergleich zwischen experimentellem Spektrum und berechneten Frequenzen für [Me_2NH_2][NO_3] . . . 83
6.3. Entfaltete Ferninfrarotspektren von protischen ILs . . . 84
6.4. Schwingungen protischer ILs im FIR–Spektrum zwischen 30 und 600 cm^{-1} . . . 85
6.5. Netzwerkstrukturen von [$EtNH_3$][NO_3] und Wasser . . . 87
6.6. Strukturformeln dreier aprotischer und einer protischen IL . . . 89
6.7. FIR–Spektren dreier aprotischer und einer protischen IL . . . 90
6.8. Vergleich zwischen experimentellem Spektrum und berechneten Frequenzen von [C_4mim][BF_4] und [$PrNH_3$][NO_3] . . . 90
6.9. Entfaltete FIR–Spektren dreier aprotischer und einer protischen IL . . . 91
6.10. Schwingungen des Imidazoliumkations im FIR–Spektrum zwischen 150 und 600 cm^{-1} . . . 92
6.11. Relation zwischen Bindungsenergien sowie NBO–Delokalisierungsenergien und intermolekularen Frequenzen von aprotischen und protischen ILs . . . 94
6.12. Bindungsenergien und NBO–Delokalisierungsenergien von aprotischen und protischen ILs sowie das Verhältnis beider Größen . . . 95

7.1. Ausgewählte spektroskopische Eigenschaften einer Imidazolium–IL . . . 98
7.2. Korrelation verschiedener spektroskopischer Eigenschaften von Imidazolium–ILs . 99
7.3. C—H–Streckschwingungsbereich des Imidazoliumrings von [C_1mim][SCN] . . . 100
7.4. C—H–Streckschwingungsbereich des Imidazoliumrings von [C_2mim][NTf_2] . . . 101

7.5. Temperaturabhängigkeit der NMR–Relaxationsraten in Imidazolium–ILs 104
7.6. Temperaturabhängigkeit der NMR–Korrelationszeiten in Imidazolium–ILs 107
7.7. Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Imidazolium–ILs 108

A.1. Temperaturabhängige Spektren für [C_2mim][NTf_2] im FIR und MIR 120
A.2. Temperaturabhängige Spektren für [C_2mim][$EtSO_4$] im FIR und MIR 120
A.3. Temperaturabhängige Spektren für [C_2mim][SCN] im FIR und MIR 121
A.4. Temperaturabhängige Spektren für [C_2mim][$N(CN)_2$] im FIR und MIR 121
A.5. Temperaturabhängige Spektren für [C_2mim][$C(CN)_3$] im FIR und MIR 122
A.6. Temperaturabhängige Spektren für [C_2mim][$B(CN)_4$] im FIR und MIR 122
A.7. Temperaturabhängige Spektren für [1-mim][NTf_2] im FIR und MIR 123
A.8. Temperaturabhängige Spektren für [1,2-Dimim][NTf_2] im FIR und MIR 123
A.9. Temperaturabhängige Spektren für [1,3-Dimim][NTf_2] im FIR und MIR 124
A.10. Temperaturabhängige Spektren für [1,2,3-Trimim][NTf_2] im MIR 124
A.11. Temperaturabhängige Spektren für [C_2mim][BF_4], [C_2mim][NO_3], [C_2mim][$BuSO_4$] und [C_2mim][TfO] im FIR 125
A.12. Temperaturabhängige Spektren für [C_2mim][FAP], [$EtNH_3$][NO_3], [$PrNH_3$][NO_3] und [Me_2NH_2][NO_3] im FIR 126
A.13. Entfaltete FIR–Spektren von [C_2mim][$C(CN)_3$] und [C_2mim][$B(CN)_4$] 127
A.14. Entfaltete FIR–Spektren von [C_2mim][BF_4] und [C_2mim][$BuSO_4$] 127
A.15. Entfaltete FIR–Spektren von [C_2mim][TfO] und [C_2mim][FAP] 128

Tabellenverzeichnis

4.1. Komponenten und Spektralbereiche des FTIR–Spektrometers VERTEX 70 20

5.1. Bindungsenergien und experimentelle Schwingungsfrequenzen von Imidazolium–ILs 47
5.2. Intra- und intermolekulare Schwingungsfrequenzen von Imidazolium–ILs 48
5.3. B3LYP–Bindungsenergien verschiedener Ionenpaarstrukturen von [C_2mim][NTf_2] und [C_2C_1mim][NTf_2] 56
5.4. Berechnete Schwingungsfrequenzen verschiedener Ionenpaarstrukturen von [C_2mim][NTf_2] und [C_2C_1mim][NTf_2] 56
5.5. Physikalische Eigenschaften unterschiedlich methylierter Imidazolium–ILs 58
5.6. Bindungsenergien und experimentelle Schwingungsfrequenzen von [1,2,3-Trimim][NTf_2], [1,3-Dimim][NTf_2], [1,2-Dimim][NTf_2] und [1-mim][NTf_2] . 69
5.7. Massenkorrektur für Schwingungsfrequenzen von Imidazolium–ILs 70
5.8. Intermolekulare Schwingungsfrequenzen und $\Delta_{vap}H_m^{\ominus}(298)$ verschiedener Imidazolium–ILs [C_2mim][A] 74
5.9. Verdampfungsenthalpien $\Delta_{vap}H_m^{\ominus}(298)$ für [$C_n$mim][NTf_2] und [$C_n$mim][beti] . . 75
5.10. Abschätzung von $\Delta_{vap}H_m^{\ominus}(298)$ aus intermolekularen Schwingungsfrequenzen . . 77

6.1. Streckschwingungsfrequenzen von H–Brücken und deren Differenz für protische ILs 86
6.2. Bindungsenergien, NBO–Delokalisierungsenergien und experimentelle Schwingungsfrequenzen von aprotischen und protischen ILs 93

7.1. NMR–Relaxationszeiten für Deuterium in D_2O–IL–Mischungen 103
7.2. NMR–Relaxationsraten für Deuterium in D_2O–IL–Mischungen 104
7.3. Chemische Verschiebungen und Quadrupolkopplungskonstanten verschiedener Imidazolium–ILs 105
7.4. NMR–Korrelationszeiten der Vektoren C(2)—D und O—D in verschiedenen Imidazolium–ILs 106
7.5. Aktivierungsenergien für die molekulare Reorientierung von C(2)—D und O—D in Imidazolium–ILs 108

A.1. Geräteparameter des VERTEX 70 und RAM II für die Messungen der ILs 115
A.2. Physikalische Eigenschaften (M, T_m, T_g, ϱ und η) verwendeter ILs 116
A.3. Physikalische Eigenschaften (κ, n_D^{25}, C_p und λ) verwendeter ILs 117

A.4. Literaturdaten für T_m und η diverser Imidazolium–ILs 118
A.5. Bezugsquelle, Reinheitsgrad und Wassergehalt verwendeter ILs 119
A.6. B3LYP–Bindungsenergien von [$EtNH_3$][NO_3], [$PrNH_3$][NO_3] und [Me_2NH_2][NO_3] 128
A.7. RHF–Bindungenergien von [C_2mim][SCN], [C_2mim][$N(CN)_2$], [C_2mim][$C(CN)_3$] und [C_2mim][$B(CN)_4$] 129

1. Einführung

Ionische Flüssigkeiten (ILs) gelten nach der heute gebräuchlichen Definition als Salze mit einem Schmelzpunkt unter 100 °C.[1] Sie bestehen im Gegensatz zu ionischen Lösungen vollständig aus Ionen.[2] Nach einem Vorschlag von MacFarlane und Seddon [3] liegt bei einem Anteil von mindestens 99 % ionischer Spezies eine ionische Flüssigkeit vor. Die Festlegung der Schmelztemperatur ist hingegen mehr oder weniger willkürlich und erwächst aus der historischen Entwicklung des Forschungsgebietes geschmolzener Salze.

Ionische Flüssigkeiten sind, wenn auch nicht unter diesem Namen, schon seit langer Zeit bekannt. Die ersten Arbeiten auf diesem Gebiet datieren aus den 80er Jahren des 19. Jahrhunderts. So beschreiben Gabriel et al. die Darstellung von Ethanolammoniumnitrat mit einem Schmelzpunkt von 52-55 °C.[4] Bereits 1884 berichtete O. Wallach über die Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumiodid. Die Darstellung der ersten schon bei Raumtemperatur flüssigen IL, dem Ethylammoniumnitrat, gelang P. Walden im Jahre 1914.[5]

Lange Zeit wurde Verbindungen dieser Art keine größere Bedeutung beigemessen, bis in den 60er und 70er Jahren des 20. Jahrhunderts in den Labors der U.S. Air Force Academy zunächst anorganische Chloroaluminate in den Blickpunkt der Forschung gerieten. Die Motivation dafür lag in der Anwendung in thermischen Batterien.[6] Wilkes betont, dass diese Salze zuvor kurioserweise als „low temperature molten salts" bezeichnet wurden (obwohl ihre Schmelzpunkte deutlich über 100 °C liegen), da diese Sichtweise von den klassischen Salzschmelzen wie LiCl–KCl herrührt. In den 70er und 80er Jahren wurden dann in Arbeiten von C. Osteryoung et al. an der Colorado State University [7] organische Chloroaluminate wie 1-Butylpyridiniumchlorid/$AlCl_3$ untersucht, die mit einem Schmelzpunkt von 40 °C der o.g. Definition genügen. Die Palette dieser Verbindungen ist in den Folgejahren u.a. von Hussey und Wilkes durch Nutzung verschiedenster Kationen erheblich ausgeweitet worden.[6, 8] Heute werden sie oftmals als erste Generation ionischer Flüssigkeiten angesehen.[9]

Allen Chloroaluminaten ist gemein, dass sie extrem hygroskopisch sind, somit empfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeit und konsequent unter Inertatmosphäre gehandhabt werden müssen. Das freilich schließt eine Anwendung dieser Verbindungen in Industrie und Technik meist aus. Zu Beginn der 90er Jahre berichteten wiederum Wilkes et al. über die ersten ionischen Flüssigkeiten, die sowohl gegenüber Luftsauerstoff als auch gegenüber Feuchtigkeit und Wasser stabil waren.[10] Es handelte sich dabei um Imidazolium–ILs mit dem 1-Ethyl-3-methylimidazolium–Kation und verschiedenen Anionen wie u.a. BF_4^-, PF_6^- oder NO_3^-. Seitdem sind von verschiedensten Arbeitsgruppen weltweit zahlreiche neue gegenüber Luft und Wasser stabile ionische Flüssigkeiten

synthetisiert worden. [11, 12, 13, 14, 15, 16] Einen Überblick über die Vielfalt möglicher Verbindungen gibt u.a. [17].

Seit der Jahrtausendwende ist das Interesse an ionischen Flüssigkeiten sprunghaft angestiegen. Das liegt zum einen an der schier unerschöpflichen Variabilität der Kationen und Anionen. Schätzungen zufolge sind 10^{12}–10^{18} verschiedene ILs denkbar.[2] Vielmehr noch verleiht ihnen aber die Tatsache, dass es sich um unter 100 °C schmelzende Salze handelt, eine Reihe von außergewöhnlichen Eigenschaften.[1] Hervorzuheben sind hier der bei Raumtemperatur extrem geringe Dampfdruck, der sie zu äußerst schwer flüchtigen Substanzen macht. Ferner verfügen sie über einen breiten Flüssigkeitsbereich (Abstand zw. Schmelzpunkt und Siede- bzw. Zersetzungstemperatur) von z.T. mehr als 300 K. Ihr weites elektrochemisches Potentialfenster von mitunter mehr als 5 V macht sie zu interessanten Kandidaten für elektrochemische Anwendungen.[9, 18]

Einer der ersten, der auf der Basis dieser Eigenschaften das Potential ionischer Flüssigkeiten für verschiedenste industrielle Anwendungen erkannte, war K. R. Seddon.[19] Im Zentrum stand dabei das Bestreben, konventionelle Lösungsmittel in chemischen und technischen Prozessen durch ionische Flüssigkeiten zu ersetzen, da letztere aufgrund ihrer geringen Flüchtigkeit eine umweltfreundliche Alternative darstellen.[2, 20] In diesem Kontext werden ILs häufig auch als „green solvents“ bezeichnet. Allerdings sollte dieser Begriff nicht dazu verleiten, alle ILs als harmlose oder nichttoxische Verbindungen anzusehen, dies wäre eine unzulässige Verallgemeinerung.[21] Einige ILs auf Basis von Nitraten oder Aziden dienen z.B. als Explosivstoffe.[22] Auch die toxikologische Unbedenklichkeit ist nicht für alle (heute mittlerweile mehr als 300) kommerziell erhältlichen ILs erwiesen. Die nahezu exponentiell steigende Zahl an Publikationen zwischen 2000 und 2011 (vgl. u.a. [9, 21]) führte dazu, dass manche Aussage über IL–Eigenschaften als allgemein gültig angesehen und nicht hinterfragt wurde. So galten v.a. aprotische ILs lange als nichtflüchtig. Erst neuere Arbeiten zeigen, dass einige dieser Substanzen unter bestimmten Umständen sogar destillierbar sind.[23, 24]

Das Spektrum der möglichen Anwendungen ionischer Flüssigkeiten der neueren Generation ist stetig größer geworden. Um die Jahrtausendwende standen zunächst mannigfaltige Anwendungen als neue Lösungsmittel in Synthese und Katalyse im Vordergrund.[25, 26] Diese waren zumeist auf den Labormaßstab beschränkt, nichtsdestotrotz haben ILs auch den Durchbruch zum Einsatz in industriellen Prozessen im großtechnischen Maßstab geschafft. Die ersten Verfahren, deren Etablierung explizit auf den Vorteilen einer ionischen Flüssigkeit aufbaute, waren der BASIL^{TM}–Prozess bei BASF im Jahre 2002 (Auffangen entstehender Säure durch Zweiphasenbildung bei der Produktion von Alkoxyphenylphosphinen)[20] und das zuvor schon in einer Pilotanlage am IFP (Institut Français du Pétrole) verwirklichte Difasol–Verfahren zur Dimerisierung von Alkenen. Eine Übersicht weiterer industrieller Anwendungen bietet [27].

In den letzten Jahren ist die hauptsächliche Nutzung von ILs als neue Lösungsmittel zugunsten anderer Felder in den Hintergrund getreten. Rogers spricht in diesem Zusammenhang von einer „zweiten Evolution“ ionischer Flüssigkeiten.[21]. Es findet gewissermaßen ein Paradigmenwechsel weg vom Lösungsmittel hin zur IL als neuartigem Material statt.[28] Daraus ergeben

sich neue Perspektiven in der Elektrochemie von Li–Batterien, Brennstoffzellen oder Solarzellen [29, 30] sowie der elektrochemischen Abscheidung reaktiver Elemente.[31] Weitere Einsatzfelder umfassen ILs als Schmierstoffe [32], als Lösungsmittel für die enantioselektive Katalyse [33], in analytischen Verfahren [34], in Trennprozessen [35, 36], als Arbeitsfluide in Hochdruckverfahren [37] oder als Lösungsmittel für Zellulose [38, 39].

In Ergänzung zum Begriff „Ionische Flüssigkeit“ sind in der Literatur einige Synonyme gebräuchlich wie u.a. „room temperature molten salt“, „low temperature molten salt“, „ambient temperature molten salt“, „ionic fluid“ oder „flüssiges organisches Salz“.[6] Ein oft verwendetes Schlagwort, welches auch für den Kontext dieser Arbeit zentrale Bedeutung besitzt, kennzeichnet ILs als „designer solvents“.[40] Dahinter verbergen sich sowohl Hoffnung als auch Anspruch der wissenschaftlichen IL–Gemeinde, auf der Basis der vielen verschiedenen möglichen Kation/Anion–Kombinationen diejenige IL zu finden, deren physikalisch–chemische Eigenschaften optimal zu einer bestimmten Anwendung passen. Vielmehr noch erlaubt die chemische Modifikation und Funktionalisierung der Ionen im Idealfall ein „Tuning“ der Flüssigkeitseigenschaften.

Es ist klar, dass es unmöglich ist, auch nur einen Bruchteil der o.g. Zahl an ILs zu synthetisieren und auf ihre Eigenschaften zu testen. Um den Begriff „designer solvent“ mit Leben zu füllen, ist daher ein Verständnis der chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Flüssigkeiten auf molekularer Ebene unverzichtbar. Dies umfasst das gesamte Spektrum an Fragestellungen in der physikalischen Chemie, u.a. die Struktur von ILs, die molekulare Beweglichkeit von Ionen, thermodynamische Eigenschaften, Transporteigenschaften, Lösungsmitteleigenschaften und das Studium von Mischungen von ILs untereinander, aber auch mit molekularen Flüssigkeiten oder Gasen.[41] Im Mittelpunkt steht dabei v.a. in Flüssigkeiten stets die Frage nach Art und Stärke der zwischenmolekularen (oder im Falle von ILs interionischen) Wechselwirkungen, welche die Kohäsionsenergie bestimmen. Im nächsten Kapitel sollen Methoden zu deren Untersuchung und der Stand der Arbeiten auf dem Gebiet der ILs kurz skizziert werden.

2. Charakterisierung von Struktur, Dynamik und Eigenschaften von ILs

Im Vorwort zu einer Sonderausgabe des „Journal of Physical Chemistry B“ im Jahr 2007 bringen J. F. Wishart und E. W. Castner, Jr. zum Ausdruck [42], dass der Fortschritt beim Design neuer ionischer Flüssigkeiten anfangs häufig auf empirischen Methoden zur Modifikation ihrer Eigenschaften beruhte. Die Forschung zur physikalischen Chemie ionischer Flüssigkeiten konzentrierte sich Anfang des Jahrtausends vorerst auf die Bestimmung ihrer Stoffeigenschaften (vgl. u.a. [43]) und hatte hier laut Seddon zunächst auch Nachholbedarf gegenüber den schon viel weiter fortgeschrittenen Arbeiten zur Synthese von ILs. Wie in der Einführung bereits erwähnt, besteht die Schlüsselaufgabe für die Methoden der physikalischen Chemie darin, ein molekulares Bild von Struktur und Wechselwirkungen in ILs zu schaffen, mit dessen Hilfe die Eigenschaften dieser Flüssigkeiten zunächst verstanden und hernach gezielt modifiziert werden können.

Die unüberschaubar große Zahl möglicher Anion/Kation–Kombinationen gestattet eine vollständige Charakterisierung einer IL nur für vergleichsweise wenige ausgewählte Vertreter. Empirische Korrelationen von verfügbaren Messdaten zu physikalisch–chemischen Eigenschaften bieten die Möglichkeit, diese gegebenenfalls für eine unbekannte IL vorherzusagen. Hier stehen u.a. thermodynamische Eigenschaften wie der Schmelzpunkt oder die Verdampfungsenthalpie einer IL im Fokus und die Frage danach, was diese Verbindungen eigentlich flüssig macht. Ein Ansatz zur Korrelation und Vorhersage dieser Eigenschaften sind quantitative Struktur–Eigenschafts–Beziehungen (QSPR). Auf der Basis sog. molekularer Deskriptoren nutzen z.B. Katritzky et al. das Programm CODESSA, um Schmelzpunkte verschiedener neuer Pyridiniumbromide, Imidazoliumbromide und Benzimidazoliumbromide vorherzusagen. [44, 45, 46] Die gleiche Methodik verwenden Trohalaki et al., um die Schmelzpunkte und Dichten funktionalisierter Triazolium–ILs zu korrelieren.[47, 48] Die Autoren betonen, dass die gefundenen Deskriptoren die Wechselwirkung zwischen Kation und Anion quantitativ beschreiben. Brennecke und Maginn nutzen diese Vorgehensweise zur Vorhersage des Schmelzpunkts quartärer Ammoniumsalze. [49] Wenngleich sehr nützlich, verfügt die Methode doch über zwei Nachteile: (i) Man benötigt einen großen Satz experimenteller Daten, um zuverlässige Deskriptoren zu identifizieren und (ii) auch dann ist das jeweilige Ergebnis stets nur für eine begrenzte Gruppe ILs verfügbar und vermittelt kein allgemeines Bild von der Natur der Wechselwirkung.

Einen etwas anderen Ausgangspunkt zur Vorhersage der Eigenschaften von ILs bietet die Korrelation verschiedener physikalischer Größen, deren theoretischer Hintergund durch Arbeiten über

molekulare Flüssigkeiten z.T. schon seit Jahrzehnten bekannt ist. So nutzen Seddon et al. [50] das in den 20er Jahren des 20. Jh. entwickelte Konzept des Parachor, um aus Dichten von ILs deren Oberflächenspannung vorherzusagen, was auch umgekehrt funktioniert. Darüber hinaus zeigen sie, dass mit berechneten Daten zur Molrefraktion der Brechungsindex einer IL in zufriedenstellender Genauigkeit vorausgesagt werden kann. Krossing et al. widmen sich der Frage, unter welchen Bedingungen man von einer „room–temperature ionic liquid“ (RTIL) sprechen kann, also eine IL bei Raumtemperatur (gemeinhin 25 °C) flüssig ist.[51] Sie nutzen dazu das Konzept des Born–Fajans–Haber–Kreisprozesses, um die freie Gitterenthalpie $\Delta_{latt}G$ zu ermitteln. In einer weiteren Arbeit [52] zeigen Krossing et al., dass Transportgrößen von ILs (Viskosität, elektrische Leitfähigkeit) unmittelbar mit ihrem Molvolumen verknüpft sind, das aus Röntgenkristallstrukturen vergleichsweise leicht zugänglich ist. Auch thermodynamische Größen, v.a. jene, die experimentell für ILs nicht einfach zu bestimmen sind, lassen sich mit empirischen Ansätzen ermitteln. Swiderski et al. schätzen auf Basis des Hildebrandschen Lösungsparameters die innere Verdampfungsenergie $\Delta_{vap}U$ einiger Imidazolium–ILs ab.[53] Die Eötvös- und die Guggenheim–Gleichung können laut Rebelo et al. genutzt werden, um aus temperaturabhängigen experimentellen Daten für die Oberflächenspannung von ILs deren kritische Temperatur T_c und letztlich mithilfe einiger Näherungsannahmen hypothetische Siedepunkte vorherzusagen.[54] Eine Übersicht über andere semi–empirische Methoden zur Vorhersage physikalischer IL–Eigenschaften geben Krossing et al. in [55].

Auch theoretische Methoden werden häufig genutzt, um Korrelationen bzw. Vorhersagen physikalischer Eigenschaften von ILs vorzunehmen. Ab–initio–berechnete Wechselwirkungsenergien von Ionenpaaren werden z.B. mit Schmelzpunkten korreliert.[56] Markusson et al. diskutieren für protische ILs die Abhängigkeit des Schmelzpunkts von den berechneten Volumina des Anions und Kations [57] in Ergänzung zur Studie von Krossing et al.[52] Gutowski et al. entwickeln mithilfe von DFT- und Störungsrechnungen einen ähnlichen Born–Haber–Kreisprozess, um die Bildung einer IL aus Reaktanden und ihre Stabilität auf der Grundlage von freien Gitterenthalpien quantitativ vorauszusagen.[58] Einen Überblick über die Nutzung molekulardynamischer Simulationen und die Entwicklung von Kraftfeldern zur Vorhersage physikalischer Eigenschaften von Imidazolium–ILs gibt Hunt in [59]. Maginn et al. nutzen molekulardynamische Simulationen, um die molare Verdampfungsenthalpie $\Delta_{vap}H_m$ von Imidazolium–ILs mit dem NTf_2^-–Anion zu berechnen. In einer umfangreichen MD-Studie mit polarisierbaren Kraftfeldern stellt Borodin [60] für eine größere Zahl von ILs einen Zusammenhang zwischen der molaren Verdampfungsenthalpie, der Ionenleitfähigkeit, dem Molvolumen und den Bindungsenergien zwischen Anion und Kation her.

Die bisher geschilderten empirischen Ansätze stossen schnell an die Grenze ihrer Aussagekraft, wenn es um komplexere thermodynamische Eigenschaften geht, die durch ein Wechselspiel verschiedenster intermolekularer Kräfte bestimmt werden. Verevkin zeigt in einer Arbeit auf [61], dass die Abschätzung der molaren Verdampfungsenthalpie mit einer einfachen empirischen Gleichung auf Grundlage des Molvolumens und der Oberflächenspannung die experimentellen Daten

um 10–20 kJ/mol unterschätzt. Stattdessen schlägt er eine neue Lösung vor, die auf Beiträgen der Einzelatome im Ion und Korrekturtermen beruht. Die damit berechneten Verdampfungsenthalpien liegen innerhalb der experimentellen Ungenauigkeit.

Unter dem Strich besitzen alle empirischen Korrelationsmethoden den Nachteil, dass sie auf experimentelle Daten aus der Literatur zurückgreifen müssen, die z.T. erheblich variieren, was ihre Zuverlässigkeit beeinträchtigt. Desweiteren sind oft Näherungsannahmen erforderlich, welche die Anwendung solcher Korrelationen meist nur für eine kleine Auswahl ionischer Flüssigkeiten rechtfertigt.

Methoden, mit denen sich die intermolekulare Wechselwirkung der Teilchen in Flüssigkeiten direkt studieren lässt, bieten andere Einsichten in die Natur ionischer Flüssigkeiten. Sie vermitteln ein Bild auf molekularer Ebene, das im besten Fall allgemeingültige Aussagen gestattet. Die Wechselwirkungen in ILs sind v.a. von Geometrie und Ladungsverteilung ihrer konstituierenden Ionen bestimmt.[41] Das Wechselwirkungspotential $V(r, \varphi)$ hängt vom Abstand r der Ionen und ihrer gegenseitigen Orientierung ab, die in verschiedenen Winkeln φ berücksichtigt wird. Nach der in den 1930ern entwickelten Störungstheorie von Fritz London setzt sich die Potentialfunktion additiv aus elektrostatischen, induktiven und dispersiven Anteilen zusammen [62]:

$$V(r, \varphi) = V_{es}(r, \varphi) + V_{ind}(r, \varphi) + V_{dis}(r, \varphi) \tag{2.1}$$

Der letzte Summand $V_{dis}(r, \varphi)$ wird auch als van–der–Waals–Wechselwirkung bezeichnet. Die elektrostatische Wechselwirkung ist ihrerseits in verschiedene Beiträge gegliedert. In Salzen spielen v.a. langreichweitige ionische Wechselwirkungen eine Rolle. Dazu können weitere Terme für die Interaktion mit Dipolen, Quadrupolen oder höheren Multipolen kommen, die jeweils unterschiedliche Abstandsabhängigkeiten aufweisen.[41, 62] Für das Studium dieser Wechselwirkungen mit spektroskopischen Methoden ist entscheidend, wo ihre Stärke im elektromagnetischen Spektrum abgebildet wird. Man findet sie im Bereich von Mikrowellen, THz–Strahlung und im fernen Infrarot. In Wellenzahlen ausgedrückt umfasst dies den Bereich zwischen >0 und 300 cm^{-1}. Hier spielt sich auch die Dynamik der Teilchen ab, die z.B. rotatorische Bewegungen, Librationsbewegungen, Solvatationsprozesse und intermolekulare Schwingungen umfasst. Flüssigkeiten zeigen dabei im Gegensatz zu Gasen und Festkörpern ein sehr komplexes Verhalten. Um ihre Dynamik und Wechselwirkungsenergien zu untersuchen, sind in den letzten Jahrzehnten eine Reihe von experimentellen und theoretischen Methoden entwickelt worden. Dazu zählen u.a.:

- Dielektrische Relaxationsspektroskopie (DRS)
- optische Kerr–Effekt–Spektroskopie (OKE bzw. OHD–RIKES)
- zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie
- zeitaufgelöste THz–Spektroskopie (THz–TDS)

- NMR–Spektroskopie
- inelastische (INS) und quasi–elastische Neutronenstreuung (QENS)
- FTIR- und Raman–Spektroskopie
- Röntgen- und Neutronenbeugung
- ab–initio- und DFT–Berechnungen
- klassische molekulardynamische und Car–Parrinello–Simulationen (MD, CPMD)

All diese Methoden sind in den letzten zehn Jahren auch auf ionische Flüssigkeiten angewendet worden. Die dielektrische Relaxationsspektroskopie misst die Gesamtpolarisation einer Probe in einem zeitabhängigen elektrischen Feld als komplexe dielektrische Funktion. Die Grundlage dafür sind Fluktuationen elektrischer Dipole. Folglich ist damit deren Relaxationsdynamik experimentell zugänglich. Darüber hinaus ist DRS eine der wenigen Methoden, mit denen sich die statische dielektrische Konstante von ILs mittels Extrapolation des frequenzabhängigen Realteils der dielektrischen Funktion auf $\nu = 0$ bestimmen lässt. Diese Größe ist bedeutsam für die Charakterisierung der Lösungsmitteleigenschaften einer IL. Mehrere Arbeiten sind u.a. von Weingärtner et al. veröffentlicht worden. So wird für die protische IL [$EtNH_3$][NO_3] ein zw. 3 MHz und 40 GHz detektierter Relaxationsprozess Komplexen von dipolaren Ionen zugeschrieben.[63] Die Bestimmmung der statischen dielektrischen Konstante verschiedener Imidazolium–ILs [64] stuft diese im Gegensatz zu früheren Ergebnissen als moderat polare Lösungsmittel ein. In ILs vom Typ [$C_n$mim][NTf_2] beobachtet man diffusive Reorientierung dipolarer Ionen in Form einer nichtexponentiellen Dynamik, ein typisches Verhalten viskoser Flüssigkeiten.[65] Die Spektren enthalten keinen Hinweis auf langlebige Ionenpaare. Weitere Studien an ILs mit verschiedenen Typen von Kationen belegen allgemein eine breit verteilte Dynamik mit Relaxationsprozessen vom Subpicosekunden- bis Nanosekundenbereich.[66] Die Arbeitsgruppen um R. Buchner und G. Hefter nutzen DRS in einem erheblich größeren Frequenzbereich und identifizieren oberhalb von 100 GHz Dynamiken, die sie Librationsbewegungen oder intermolekularen Schwingungen zuschreiben.[67] Weitere Arbeiten dieser Gruppen umfassen Untersuchungen von Mischungen von ILs mit molekularen Lösungsmitteln [68, 69] sowie der Temperaturabhängigkeit dielektrischer Eigenschaften.[70] Die Interpretation dielektrischer Spektren ist für komplexe Flüssigkeiten wie ILs insgesamt nicht trivial.

Die optische Kerr–Effekt-Spektroskopie (OKE) oder genauer optisch–heterodyn–detektierte Raman–induzierte Kerr–Effekt–Spektroskopie (OHD–RIKES) beruht auf der Messung des zeitlichen Abfalls der anisotropen Polarisierbarkeit einer Probe als Folge einer induzierten Doppelbrechung, die durch einen optischen fs–Puls polarisierter Strahlung entsteht.[71] Sie gibt Auskunft über ultraschnelle dynamische Prozesse nichtdiffusiver Natur von einigen hundert Femtosekunden Dauer (Librationen, Translationen) sowie langsamere Rotationsdiffusionsbewegungen (im

Bereich weniger ps bis einige hundert ps). Durch Fouriertransformation erhält man außerdem das intermolekulare Schwingungsspektrum einer Flüssigkeit. Castner et al. haben mit dieser Methode z.B. Dynamik und intermolekulare Spektren von verschiedenen Pyrrolidinium–ILs untersucht.[72] Andere Arbeiten vergleichen die Wechselwirkungen in einer IL mit einer nicht geladenen isoelektronischen Verbindung gleicher Struktur [73], um den Einfluss geladener Teilchen zu ergründen oder erörtern den Zusammenhang zwischen Dynamik und Wechselwirkungen in ILs und ihren Eigenschaften als Lösungsmittel.[74] Die Gruppe um E. L. Quitevis nutzt OHD–RIKES u.a., um Organisation und nanostrukturelle Ordnung in reinen ILs [75], in Mischungen mehrerer ILs [76] und Mischungen von ILs mit molekularen Flüssigkeiten [77] zu studieren.

Ein vollständiges Bild der intermolekularen Dynamik und Wechselwirkungen wird erst durch Vergleich und Kombination von mehreren der o.g. Methoden erreicht.[78, 79] Da das Signal in der OKE–Spektroskopie mit der anisotropen Polarisierbarkeit verknüpft ist, kann die THz–TDS–Spektroskopie, welche wie die dielektrische Spektroskopie sensitiv für Fluktuationen von Dipolen ist, zu OKE komplementäre Informationen liefern. Asaki et al. untersuchen Mischungen von [C_2mim][TfO] mit Acetonitril [80] im Bereich von 5 - 50 cm^{-1} und beschreiben die erhaltenen Spektren mit drei Debye–Relaxationsprozessen, von denen einer mit einer Relaxationszeit $\tau = 0.24$ ps der Dynamik von Wasserstoffbrücken zugeschrieben wird. Nach Yamamoto et al. [81] resultieren die komplexen dielektrischen THz–Spektren verschiedener Imidazolium–ILs im Bereich zwischen 5 und 140 cm^{-1} nahezu ausschließlich aus interionischen Moden zwischen Kation und Anion. Koeberg et al. finden in [C_4mim][BF_4]/Wasser–Mischungen durch Anpassung zweier Debye–Relaxationsprozesse längere Relaxationszeiten im Vergleich zu den reinen Komponenten.[82] Sie führen dies auf erhöhte Strukturbildung und lokale Ordnung in den flüssigen Mischungen zurück.

Photochemisch angeregte Sondenmoleküle wie Coumarin 153 erlauben in der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie die Untersuchung ihrer Solvatationsdynamik in ionischen Flüssigkeiten auf ultraschnellen (Subpicosekunden), aber auch längeren Zeitskalen. Die Anregung erfolgt i.d.R. mit Lasern, die Pulse von weniger als 100 fs aussenden. Mithilfe dieser Technik sind z.B. Rückschlüsse auf die Polarität einer IL möglich.[83, 84] Über hydrodynamische Modelle lässt sich außerdem die Solvatationsdynamik des Probenmoleküls mit Volumeneigenschaften des Lösungsmittels wie der Viskosität verknüpfen.[85, 86]

Triolo et al. berichten über Ergebnisse von quasielastischer [87] sowie elastischer und inelastischer [88] Neutronenstreuung an der IL [C_4mim][PF_6]. Die QENS–Daten zeigen zwei Relaxationsprozesse im Zeitfenster zwischen 0.4 ps und 25 ps, von denen der schnellere als Bewegung der Ionen in einem Käfig interpretiert wird. Der langsamere Prozess wird Konformationsänderungen der Kationen zugeschrieben und ist temperaturabhängig. Unterhalb der Glasübergangstemperatur können anhand der inelastischen Streudaten [88] zwei Relaxationsprozesse identifiziert werden, die der Rotation von Methylgruppen und Bewegungen der Butyl–Seitenkette geschuldet sind. Oberhalb der Glasübergangstemperatur zeigen die Daten einen Relaxationsprozess diffusiver Natur.

Neben experimentellen Methoden zur Untersuchung der Dynamik und Struktur von ILs finden v.a. molekulardynamische Simulationen breite Anwendung. Dies umfasst zum einen die Entwicklung von Kraftfeldern für ionische Flüssigkeiten, die an experimentellen Daten parametrisiert werden.[89, 90, 91, 92] Mit einem zuverlässigen Kraftfeld ist nahezu die gesamte Palette an Flüssigkeitseigenschaften zugänglich. Maginn et al. haben für Pyridinium–basierte ILs thermodynamische wie Transporteigenschaften berechnet und ihre Dynamik analysiert.[93] Köddermann et al. analysieren für ILs vom Typ [$C_n$mim][NTf_2] die Beiträge verschiedener Kohäsionsenergien zur Verdampfungsenthalpie.[94] Einen Überblick über weitere Arbeiten auf diesem Gebiet geben Maginn in [95] sowie Lynden–Bell in [96]. Neben klassischen molekulardynamischen Simulationen finden auch ab–initio–Simulationen Anwendung, die allerdings wegen des hohen Rechenaufwandes meist auf kleinere IL–Systeme mit einfach gebauten Ionen beschränkt sind. Del Pópolo et al. vergleichen die aus solchen Simulationen gewonnene Struktur von [C_1mim][Cl] mit klassischen Simulationen und Neutronenstreudaten.[97] Die gleiche IL untersuchen Bhargava et al. im Hinblick auf die darin auftretenden Wechselwirkungen.[98] Zahlreiche Arbeiten nutzen statische ab–initio- oder DFT–Rechnungen, um die Art und Energie der Wechselwirkung zwischen Ionenpaaren verschiedener ILs zu bestimmen. An dieser Stelle sollen nur einige Beispiele angeführt werden.[99, 100, 101, 102, 103]

Die bisher diskutierten Verfahren ermöglichen einen Einblick sowohl in die Struktur als auch die Dynamik ionischer Flüssigkeiten. Rein strukturelle Fragestellungen können u.a. mit FTIR- und Raman–Spektroskopie beantwortet werden. Letztere wird v.a. zur Untersuchung von Konformerengleichgewichten in reinen ILs und Mischungen genutzt. So identifizieren Berg et al. [104] zwei Konformere für die Seitenkette in Kationen vom Typ [$C_n$mim]$^+$. Sie argumentieren, dass Konformere niedriger Symmetrie durch Frustration der Kristallisation zur Glasbildung in ILs beitragen. In einer ähnlichen Studie finden Umebayashi et al. planare und nichtplanare Konformere des [C_2mim]$^+$–Kations.[105] Von der gleichen Gruppe sind auch Konformationen des NTf_2^-–Anions diskutiert worden.[106] Lassègues et al. untersuchen den Einfluss der Abkühlrate auf das Konformationsgleichgewicht in [C_2mim][NTf_2].[107] Viele Arbeiten kombinieren Raman- mit Infrarot–Spektroskopie und nutzen ab–initio oder Dichtefunktionalrechnungen, um die experimentell gefundenen Spektren besser interpretieren zu können.[108, 109] In vielen IR- und Ramanstudien werden intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation erwähnt [110], oft ist in diesem Zusammenhang auch von Wasserstoffbrücken die Rede.[111] Die weit überwiegende Zahl der Veröffentlichungen beschäftigt sich indes mit dem Frequenzbereich oberhalb von 200 cm^{-1}, wo nur indirekte Hinweise auf intermolekulare Wechselwirkungen zu finden sind. Es existieren vergleichsweise wenige Studien im niedrigfrequenten Bereich („niedrigfrequent“ in Bezug auf den Spektralbereich der IR- und Ramanspektroskopie). Die Gruppe um Hamaguchi et al. verwendet verschiedene, auch zeitaufgelöste Raman–Techniken, um v.a. lokale Strukturbildung in ILs zu analysieren und zu verstehen.[112] Ribeiro vergleicht niedrigfrequente Ramanspektren von [C_4mim][PF_6] mit OKE- und Neutronenstreudaten dieser IL, um Phänomene wie die Temperaturabhängigkeit von Transportgrößen und den glasartigen Zustand von ILs besser

zu verstehen.[113] In einer weiteren Arbeit diskutiert er den Zusammenhang zwischen niedrigfrequenten Ramanspektren und der Fragilität verschiedener ILs.[114]

Die Quintessenz der bisher zitierten Veröffentlichungen ist die Erkenntnis, dass ionische Flüssigkeiten einerseits ein sehr komplexes dynamisches Verhalten aufweisen, welches durch Prozesse auf verschiedensten Zeitskalen über einen weiten Frequenzbereich geprägt ist. Andererseits bedingt die Struktur ihrer Ionen ein Wechselspiel verschiedenster intermolekularer Wechselwirkungen. Kirchner et al. verdeutlichen dies in einer theoretischen Studie [115] und weisen insbesondere auf die Bedeutung von dispersiven und induktiven Kräften im Vergleich zu normalen Salzen hin. Auch Del Pópolo et al. betonen anhand ihrer Ergebnisse aus MD–Simulationen unterschiedlicher Aggregatzustände die Balance zwischen Coulomb-, van–der–Waals–Wechselwirkungen, aber auch Wasserstoffbrücken.[116]

Die Bedeutung von Wasserstoffbrücken für die IL–Struktur wurde schon früh erkannt. Vor allem in Imidazolium–ILs mit verschiedenen Halogenid–Anionen liefern Röntgenkristallstrukturen Hinweise auf eine solche Wechselwirkung zwischen dem C(2)–Atom des Rings und dem Anion.[117] Auch in flüssiger Phase sind diese bedeutsam, wie spätere NMR- und Leitfähigkeitsmessungen zeigten.[118] Für die intensiv studierten Imidazolium–ILs sind immer wieder Belege für H–Brücken angeführt worden, so z.B. anhand von weiteren Röntgenkristallstrukturen [119, 120], sowie temperaturabhängigen [121] und konzentrationsabhängigen [122] NMR–Relaxationsraten. ESI–Massenspektren zeigen, dass H–Brücken auch in der Gasphase der IL Bestand haben. [123] In quantenchemischen Gasphasenrechnungen von Ionenpaaren ist diese Art der Wechselwirkung evident.[99, 101] Nach Kirchner et al. spielen auch kooperative Effekte in größeren berechneten Strukturen eine nicht zu unterschätzende Rolle.[124] In einer kombinierten Studie aus quantenchemischen Rechnungen, ^{13}C–NMR–Relaxationszeitmessungen und MD–Simulationen analysieren Antony et al. die Natur der intermolekularen Wechselwirkung durch H–Brücken in [C_4mim][PF_6].[125] In einer Arbeit von de Andrade et al. [126] wird mithilfe der aus MD–Simulationen gewonnenen radialen Paarverteilungsfunktionen auf die Tatsache hingewiesen, dass Wasserstoffbrücken über das C(2)–Atom am Imidazoliumring stärker ausgeprägt sind als über das C(4)- bzw. C(5)–Atom. Wie bereits erwähnt dienen insbesondere IR- und Raman–Spektren als Nachweis einer solchen Wechselwirkung.[111, 127]

Erstaunlicherweise wird trotz all dieser Belege die Bedeutung von H–Brücken in ionischen Flüssigkeiten immer wieder in Frage gestellt. So argumentieren Tsuzuki et al. auf der Grundlage von ab–initio–Berechnungen, dass die Wechselwirkung zwischen Anion und Kation von ionischen Beiträgen dominiert wird und H–Brücken eine untergeordnete Rolle spielen.[128, 129] Insbesondere für Raman- und IR–Spektren findet man in der Literatur auch Interpretationen, die elektrostatische Wechselwirkungen bevorzugen [130, 131, 132] oder ganz ohne die Betrachtung von H–Brücken auskommen.[133]

Dies ist sicher auch vor dem Hintergrund zu verstehen, dass keine eindeutige Definition existiert, was eine Wasserstoffbrücke ist und v.a. wie stark sie ist.[134, 135] Nach Jeffrey [134] zählen

H–Brücken zwischen ionischen Spezies zu den starken, während andererseits jene über ein H–Atom, das kovalent an ein C–Atom gebunden ist, als sehr schwache H–Brücken gelten. Da beide Situationen in z.B. Imidazolium–ILs gegeben sind, sollte man hier H–Brücken mit moderater Stärke erwarten.

Neben den genannten indirekten Hinweisen für Wasserstoffbrücken in IR- und Raman–Spektren eignet sich insbesondere der niedrigfrequente Bereich im fernen Infrarot dazu, die Schwingungen von H–Brücken direkt zu studieren. In molekularen Flüssigkeiten und Lösungen gibt es hierzu zahlreiche Studien. Eine Serie von Übersichtsartikeln gibt hierüber Auskunft. [136, 137, 138, 139, 140, 141, 142] Ionische Flüssigkeiten sind in diesem Spektralbereich mit Schwingungsspektroskopie bis auf die o.g. niedrigfrequenten Raman–Arbeiten [112, 113, 114], THz–Publikationen [80, 81, 82] und einige wenige Untersuchungen mit Ferninfrarotspektroskopie [143, 144] kaum bearbeitet worden. Diese Tatsache soll nun in Verbindung mit der soeben geschilderten Kontroverse zu diesem Thema der Ausgangspunkt für diese Arbeit sein.

3. Zielstellung dieser Arbeit

Aus den einleitenden Worten und den im vorangegangenen Abschnitt skizzierten Arbeiten zur Struktur und molekularen Dynamik in ionischen Flüssigkeiten geht der Wunsch nach einem umfassenden Verständnis der zwischenmolekularen Wechselwirkung in diesen vielseitigen und komplexen Fluiden hervor. Der Anspruch dieser Arbeit besteht darin, auf dem Weg dorthin ein weiterer Baustein zu sein. Ausgangspunkt hierfür ist die Tatsache, dass die Bedeutung von Wasserstoffbrücken als eine mögliche Wechselwirkung in ILs zwar allgemein betont, aber nicht systematisch untersucht wird. Auch bestehen hierzu wie bereits erwähnt kontroverse Ansichten.

Vor diesem Hintergrund soll mit einem geeigneten Zusammenspiel aus experimenteller Schwingungsspektroskopie und theoretischen Methoden (insbesondere quantenchemischen Berechnungen) die Kohäsionsenergie in ILs charakterisiert werden, wobei der Schwerpunkt auf der Untersuchung der H–Brücken–Wechselwirkung liegt. Konkret umfasst diese Aufgabe folgende Punkte:

- Schaffung der experimentellen Voraussetzungen für die Ferninfrarot- und Ramanspektroskopie an ionischen Flüssigkeiten.
- Die Schwingungsspektren unterhalb von 400 cm^{-1} sollen möglichst vollständig erklärt werden, dabei sollen v.a. intra- und intermolekulare Schwingungen differenziert werden.
- Es soll ein Bezug zwischen dem experimentellen Spektrum und der Flüssigkeitsstruktur von ILs hergestellt werden.
- Der Einfluss verschiedener Kationen und Anionen auf die intermolekulare Wechselwirkung ist zu klären, dabei sind auch die vielfältigen Möglichkeiten zur Substitution und Funktionalisierung von IL–Kationen in Betracht zu ziehen.
- Quantitative Aussagen zum Beitrag von Wasserstoffbrücken zur Kohäsionsenergie ermöglichen die Klärung der Frage, ob sie eine signifikante Rolle spielen oder aber rein elektrostatische Wechselwirkungen in ILs dominieren.
- Ein Vergleich verschiedener schwingungsspektroskopischer Methoden soll ihre Vor- und Nachteile bei der Charakterisierung der Anion–Kation–Wechselwirkung herausstellen.

Auf der Basis dieser Ergebnisse soll der Einfluss von Wasserstoffbrücken auf wichtige physikalisch–chemische Eigenschaften diskutiert werden. Die Berücksichtigung von Punkt 4 ermöglicht auch die Beobachtung eventuell vorhandener Trends in einer Reihe gezielt gewählter ILs. Aus diesen könnten auch Vorschläge für geeignete Strukturen und/oder Anion/Kation–Kombinationen abgeleitet werden, die es erlauben, bestimmte physikalisch–chemische Eigenschaften so zu lenken, dass ein Schritt auf dem Weg zum „designer solvent“ vollzogen wird.

Da die hier genutzte konventionelle Schwingungsspektroskopie keine Aussagen zur Dynamik von Kationen oder Anionen einer ionischen Flüssigkeit liefert, soll die Messung von NMR–Relaxationszeiten einen Einblick in die molekulare rotatorische Dynamik der Teilchen gewähren. Diese Methode wird in der IL–Literatur im Vergleich zu anderen erstaunlich selten eingesetzt, meist stehen ^{13}C–Kerne im Fokus. In dieser Arbeit werden Messungen an Deuterium als Alternative genutzt. Die gewonnenen rotatorischen Korrelationszeiten sind u.a. mit makroskopischen Transportgrößen wie der Viskosität verknüpft. Sie bilden einen wichtigen Ausgangspunkt für das Verständnis des hydrodynamischen Verhaltens von Fluiden. Die Ergebnisse dieser Arbeit sollen hier einen Anknüpfungspunkt für weitere Forschungen bieten, denn viele Aspekte des Verhaltens von ILs auf diesem Gebiet sind bisher noch nicht vollständig geklärt.

4. Grundlagen und Methoden

4.1. Infrarot–Spektroskopie

4.1.1. Theoretische Grundlagen

Wie alle spektroskopischen Methoden basiert die IR–Spektroskopie auf dem Prinzip der Wechselwirkung von Materie mit elektromagnetischer Strahlung. Werden Moleküle der Infrarotstrahlung ausgesetzt, absorbieren sie diese bei Frequenzen, die den Resonanzfrequenzen ihrer charakteristischen Molekülschwingungen entsprechen. Im einfachsten Fall, zweiatomigen Molekülen, beschreibt das Modell des harmonischen Oszillators den Schwingungsvorgang.[145] In Analogie zur klassischen Mechanik sind die Moleküle Punktmassen, die durch eine masselose Feder miteinander verbunden sind. Für die Rückstellkraft F einer solchen Feder gilt das Hookesche Gesetz:

$$F = -\frac{dV(x)}{dx} = -kx \tag{4.1}$$

Dabei ist $V(x)$ die potentielle Energie und k die Kraftkonstante, die für Moleküle ein Maß für die Bindungsstärke darstellt. x bezeichnet die Auslenkung aus der Gleichgewichtslage entlang der Molekülverbindungsachse. Die Integration dieser Gleichung ergibt eine Parabel:

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \tag{4.2}$$

Die klassische Schwingungsfrequenz für diesen Oszillator lautet:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{4.3}$$

Dabei ist das schwingende Zweikörpersystem auf einen einzelnen Schwingungskörper der reduzierten Masse μ zurückgeführt worden. In der quantenmechanischen Beschreibung von Molekülschwingungen nutzt man die zeitunabhängige Schrödinger–Gleichung:

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{4.4}$$

Der Hamilton–Operator eines eindimensionalen, harmonischen Oszillators ist gegeben durch:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(x) \tag{4.5}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 \tag{4.6}$$

Damit erhält die Schrödinger–Gleichung die Form:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \left(\frac{2\mu E}{\hbar^2} - \frac{\mu k x^2}{\hbar^2}\right)\psi = 0 \tag{4.7}$$

Die Lösung der Schrödinger–Gleichung liefert die Energieeigenwerte der Schwingungszustände.

$$E = h\nu\left(v + \frac{1}{2}\right) = hc\tilde{\nu}\left(v + \frac{1}{2}\right) \tag{4.8}$$

Die Schwingungsquantenzahl ist eine nichtnegative, ganze Zahl. Für den kleinstmöglichen Wert $v = 0$ erhält man die Nullpunktsschwingungsenergie $E = \frac{1}{2}h\nu$. Die Energieniveaus haben in diesem Modell alle den gleichen Abstand $\Delta E = h\nu$ voneinander. Setzt man nun die Moleküle einer Probe einer Quelle von Infrarotstrahlung aus, so absorbieren diese einen Energiebetrag, der der Differenz zwischen zwei Energieniveaus entspricht. Diese Energiedifferenz wird im IR–Spektrum zumeist als Wellenzahl $\tilde{\nu}$ auf der x–Achse abgebildet.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{4.9}$$

Es sind jedoch nicht beliebige Übergänge erlaubt, sondern es existieren quantenmechanische Auswahlregeln. So muss für einen im Spektrum beobachtbaren Schwingungsübergang ein Übergangsdipolmoment vorliegen, welches von null verschieden ist.[146]

$$\vec{\mu} = \int \psi'^{*}\hat{\mu}\,\psi'' dx \neq 0 \tag{4.10}$$

ψ' und ψ'' bezeichnen die Wellenfunktionen des unteren bzw. oberen Schwingungszustandes, während $\hat{\mu}$ für den elektrischen Dipolmomentoperator steht. Nur wenn die o.g. Bedingung erfüllt ist, spricht man von einer „IR–aktiven“ Schwingung. Daher beobachtet man für homonukleare zweiatomige Moleküle wie H_2, O_2 oder N_2 kein IR–Spektrum. Für alle zweiatomigen Moleküle muss im Modell des harmonischen Oszillators außerdem die Bedingung $\Delta v = \pm 1$ erfüllt sein.

Die Potentialfunktion des harmonischen Oszillators in Gleichung 4.2 ist nicht in der Lage, die Dissoziation einer Bindung zu beschreiben. Vielmehr bedeuten sehr große Werte für v eine unrealistisch große Auslenkung aus dem Gleichgewichtsbindungsabstand. Darüber hinaus impliziert die Parabelform, dass sich die schwingenden Atome beliebig nahe kommen können, was dem

Pauli–Prinzip widerspräche.[146] Eine Funktion für die potentielle Energie, die die Anharmonizität der Schwingung berücksichtigt, spiegelt die Realität daher eher wider. Der gebräuchlichste Ansatz ist das empirische Morse–Potential:

$$V(x) = D_e \left(1 - e^{-a(x-x_e)}\right)^2 \tag{4.11}$$

$$\text{mit:} \quad a = \sqrt{\frac{1}{2D_e}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_{x=x_e}} \approx \sqrt{\frac{k}{2D_e}} \tag{4.12}$$

Hier ist $D_e = D_0 + \frac{1}{2}h\nu$ die spektroskopische Dissoziationsenergie, D_0 mithin die Dissoziationsenergie der Bindung. x_e bezeichnet den Gleichgewichtsbindungsabstand im Potentialminimum. Die Potentialkurve $V(x)$ nähert sich für große x asymptotisch einem Maximum und die Abstände zwischen den Energieniveaus werden mit größer werdender Quantenzahl v immer geringer (siehe Gleichung 4.14). Gleichzeitig sind auch höhere Schwingungsübergänge $\Delta v = \pm 2, \pm 3, ...$ erlaubt. Diese werden im Spektrum als sogenannte Obertöne sichtbar.

$$E = h\nu\left(v + \frac{1}{2}\right) - h\nu x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \tag{4.13}$$

$$\Delta E = h\nu - 2(v+1)\,h\nu x_e \tag{4.14}$$

Mehratomige Moleküle besitzen nicht nur einen einzigen Schwingungsfreiheitsgrad, sondern viele verschiedene. Diese werden vereinfacht als Linearkombinationen sog. Normalschwingungen dargestellt. Ein nichtlineares Molekül mit N Atomen besitzt $3N-6$ Schwingungsfreiheitsgrade, ein lineares Molekül $3N-5$, da es gegenüber einer Rotation um die Molekülachse invariant ist. Die Gesamtschwingungsenergie erhält man als Lösung von $3N-6(5)$ unabhängigen Schrödinger–Gleichungen:

$$E_{ges} = \sum_{i=1}^{3N-6(5)} h\nu_{0,i}\left(v_i + \frac{1}{2}\right) \tag{4.15}$$

$\nu_{0,i}$ kennzeichnet die Eigenfrequenz der i-ten Normalschwingung. Diese können unabhängig voneinander angeregt werden. Die Arten von Normalschwingungen eines beliebigen Moleküls lassen sich anhand seiner Symmetrieelemente und Punktgruppe aus gruppentheoretischen Betrachtungen ableiten. Sie erhalten für die Art der Molekülbewegung charakteristische Bezeichnungen. Man unterscheidet u.a. Streckschwingungen entlang einer Bindung (Symbol ν, nicht zu verwechseln mit der Schwingungsfrequenz ν, daher oft mit dem Zusatz ν_s bzw. ν_{as} für symmetrische bzw. asymmetrische Schwingung gekennzeichnet) und Deformationsschwingungen (Symbol δ), bei denen der Bindungswinkel während der Schwingung variiert. Letztere können aus einer

Molekülebene heraus (out–of–plain) oder innerhalb dieser Ebene (in–plain) stattfinden. Ferner kennt man Kippschwingungen (rocking vibrations, Symbol r), Torsionsschwingungen (twisting vibrations, Symbol τ) oder „Wackelbewegungen“ des Moleküls (sog. wagging motions, Symbol ω).

Der Infrarotbereich des elektromagnetischen Spektrums wird seinerseits in drei Unterabschnitte gegliedert, in denen man verschiedene Arten von Molekülschwingungen beobachtet. Im energiereichen nahen Infrarot (NIR, von etwa 12800–4000 cm^{-1}) tauchen in erster Linie Oberschwingungen auf, also Übergänge höherer Ordnung. Die Region des mittleren Infrarot (MIR, von 4000–400 cm^{-1}) ist die in der chemischen Analytik am häufigsten genutzte, denn sie enthält alle charakteristischen Gruppenschwingungen eines Moleküls und somit einen Großteil der Strukturinformation. Im fernen Infrarot (FIR, 400–10 cm^{-1}) schließlich findet man Schwingungen niedriger Frequenz. Nach Gleichung 4.9 kann zum einen die große reduzierte Masse der an der Schwingung beteiligten Atome dafür ursächlich sein, so z.B. in Valenzschwingungen von Metallkomplexen. Andererseits führt auch eine kleinere Kraftkonstante in schwächeren Bindungen dazu, dass deren Schwingungen im fernen Infrarot angesiedelt sind. Dies gilt insbesondere für Streck– und Deformationsschwingungen von Wasserstoffbrücken. Ferner sind Gitterschwingungen von Kristallen (optische Phononen) hier zu finden.

Der Ausdruck für die Gesamtschwingungsenergie in Gleichung 4.15 resultiert nur dann, wenn die Gesamtwellenfunktion der molekularen Schwingung als das Produkt der einzelnen Wellenfunktionen jeder Normalschwingung aufgefasst wird. Die Schwingungsenergie in der Schrödinger–Gleichung schreibt man dann in Form einer Matrix, wobei alle Energieeigenwerte außerhalb der Diagonalen gleich null sind.[147] Diese Schreibweise ist gerechtfertigt, solange alle Energiezustände hinreichend weit auseinander liegen. In einigen Fällen können zwei Zustände jedoch so nahe beieinander sein, dass es zu einer zufälligen Entartung kommt. In der Energiematrix treten neben der Diagonalen zusätzliche, von null verschiedene Werte auf. Es handelt sich im Sinne der Quantenmechanik um eine Störung. Als Folge dieser Wechselwirkung zweier Energiezustände tritt ein zusätzlicher Störbeitrag zur Gesamtschwingungsenergie auf, der dazu führt, dass beide Energiezustände weiter aufspalten als im ungestörten Zustand. Dieser Effekt wird als Fermi–Resonanz bezeichnet. Er tritt u.a. auf, wenn ein Schwingungsoberton oder eine Kombinationsbande mit einer Normalmode wechselwirken. Im Spektrum führt dieser Effekt zu einer Aufspaltung beider Banden, sie rücken weiter auseinander und der normalerweise schwache Oberton kann von der anderen Bande einen signifikanten Teil der Intensität erhalten, er erscheint deutlich stärker ausgeprägt.

4.1.2. Instrumentierung

Sämtliche IR–Messungen in dieser Arbeit werden an einem FTIR–Spektrometer VERTEX 70 der Firma Bruker durchgeführt. Das Gerät verfügt über einen modularen Aufbau, d.h. durch Wechsel von Komponenten wie Strahlungsquelle, Strahlenteiler, Fenstern im Strahlengang und

Detektor sind verschiedene Spektralbereiche vom fernen Infrarot bis hin zum sichtbaren Bereich möglich. Der Strahlengang des Spektrometers ist in der Abbildung 4.1 dargestellt.

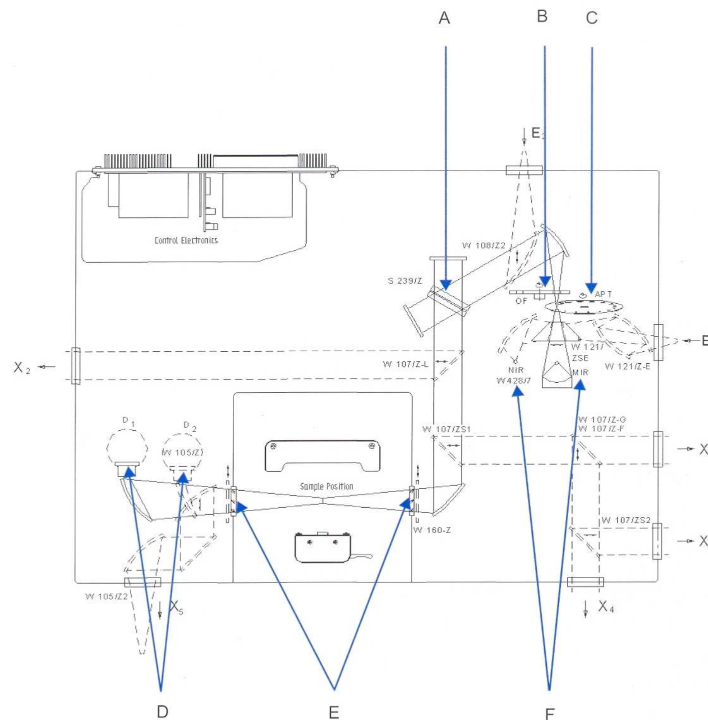


Abbildung 4.1.: Strahlengang des Bruker VERTEX 70 FTIR–Spektrometers. A: Strahlenteiler; B: Optischer Filter; C: Apertur; D: Detektorposition 1 und 2; E: Fenster zum Probenraum; F: Positionen von MIR- und NIR–Quelle.[148]

In der Tabelle 4.1 sind die verfügbaren Kombinationen aus Komponenten und der damit jeweils zugängliche Spektralbereich aufgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit spielen NIR–Messungen zwar keine Rolle, die dazu erforderliche Instrumentation sei der Vollständigkeit halber jedoch aufgelistet. Die untere bzw. obere Grenze des zugänglichen Spektralbereichs wird von jeweils unterschiedlichen Komponenten bestimmt. Die Zahlen sind Angaben der Bruker Optics GmbH, Ettlingen.

Die FIR–Spektren dieser Arbeit werden allesamt mit der Konfiguration 1 vermessen. Diese hat gegenüber der Konfiguration 2 den Nachteil, dass der SiC–Globar als Planckscher Strahler im gesamten FIR–Bereich eine deutlich geringere Emission als die Hg–Hochdrucklampe aufweist und auch schon bei 30 cm^{-1} seine Emissionsgrenze erreicht.[149] Allerdings steht Konfiguration 2 erst seit kurzem zur Verfügung, da nach Angaben der Bruker Optics GmbH die Hg–Hochdrucklampe nicht i.V. mit dem Mylar–Strahlenteiler nutzbar ist. Ihre enorm hohe Wärmeentwicklung führt trotz Wasserkühlung zur Deformation des Strahlenteilers und damit zum Verlust seiner optischen

Konf.	Strahlungsquelle	Strahlenteiler	Detektor	Fenster-material	Messbereich cm^{-1}
1	SiC–Globar	Mehrfachschichten aus Mylarfolie	DTGS (Raumtemp.) mit PE–Fenster	PE	30–680 (FIR)
2	Hg–Hochdrucklampe (wassergekühlt)	Si–Breitband	DTGS (Raumtemp.) mit PE–Fenster	PE	10–600 (FIR)
3	SiC–Globar	Ge auf KBr–Substrat	Photovoltaischer MCT (Flüssig-N_2 gekühlt)	KBr	850–7800 (MIR)
4	SiC–Globar	Ge auf KBr–Substrat	DTGS (Raumtemp.) mit KBr–Fenster	KBr	370–7800 (MIR)
5	Wolfram–Halogen-lampe	Si auf CaF_2	InGaAs–Diode (Raumtemp.)	CaF_2	5800–12800 (NIR)

Tabelle 4.1.: Übersicht über die verschiedenen möglichen Konfigurationen des Bruker VERTEX 70 FTIR–Spektrometers und den damit jeweils zugänglichen Spektralbereich. Das Fenstermaterial ist für Fenster angegeben, die den Probenraum von der optischen Bank abgrenzen.

Präzision. Erst die kürzliche Neuentwicklung des Si–Breitband–Strahlenteilers ermöglicht den Einsatz dieser Strahlenquelle in einem nicht evakuierbaren Spektrometer. Erste Messungen an ionischen Flüssigkeiten mit Konfiguration 2 zeigen nicht nur den erweiterten Spektralbereich bei kleinen Wellenzahlen, was in Zukunft große Bedeutung für auf dieser Arbeit aufbauende Fragestellungen besitzt, sondern auch einen deutlichen Gewinn an Qualität in den Spektren[1].

Die Messung der MIR–Spektren dieser Arbeit erfolgt mit Konfiguration 4. Da zumeist reine ionische Flüssigkeiten untersucht werden, ist die gegenüber dem MCT–Detektor geringere Empfindlichkeit des DTGS–Detektors dennoch völlig ausreichend. Daher wird dieser auch aufgrund des breiteren zugänglichen Spektralbereichs bevorzugt.

Üblicherweise werden FIR–Spektren insbesondere unterhalb von 100 cm^{-1} wegen der beträchtlichen Absorption von Wasserdampf in diesem Bereich an FTIR–Spektrometern gemessen, deren optische Bank evakuierbar ist, um genau diesen Störeffekt zu vermeiden. In dieser Arbeit kann gezeigt werden, dass Spektren in guter Qualität jedoch durchaus ohne ein solches Gerät möglich sind. Dazu werden einige zusätzliche Vorkehrungen getroffen. Die gesamte optische Bank wird mit getrockneter Druckluft aus einem Adsorptionstrockner der Firma Zander, Typ ecodry KMA 5 gespült, was die Luftfeuchtigkeit auf ein Minimum reduziert. Eine Spülung mit Stickstoff wäre eine wünschenswerte Alternative. Allerdings besteht im Labor keine Möglichkeit zum Anschluss an einen Stickstoffgenerator und aufgrund der benötigten Durchflussrate von 200 l/h ist eine Spülung mit Flaschenstickstoff weder logistisch noch aus Kostengründen vertretbar. Zusätzlich

[1] Dr. Koichi Fumino: private Mitteilung

werden in den Probenraum des Spektrometers Teleskopeinsätze eingebaut, die den gespülten Weg vom linken und rechten Rand des Probenraums bis unmittelbar an die Fenster der Flüssigkeitsküvette heran erweitern. So werden Schwankungen der Luftfeuchtigkeit durch Öffnen und Schließen des Probenraumdeckels vermieden. Die o.g. Tatsache, dass mit Konfiguration 2 Spektren bis zur unteren Grenze von 10 cm^{-1} möglich sind, zeigt auch, dass der DTGS–Detektor für die hier studierten Fragestellungen leistungsfähig genug ist. Die Verwendung eines Si–Bolometers brächte zwar einen weiteren Gewinn an spektraler Intensität im FIR–Bereich unter 100 cm^{-1} [149], ist aber angesichts der hohen Anschaffungskosten und der zu erwartenden Betriebskosten durch die nötige Versorgung mit flüssigem Helium aus Sicht des Autors nicht gerechtfertigt.

Die ionischen Flüssigkeiten werden in extern temperierbaren Flüssigkeitsküvetten der Fa. Specac Ltd. vermessen. Diese sind zerlegbar, da für MIR- und FIR–Messung jeweils unterschiedliche Fenster und Schichtdicken zum Einsatz kamen. Darüber hinaus ist eine vakuumdichte Küvette mit fester Schichtdicke für FIR–Messungen nicht erhältlich und für MIR–Messungen nicht zu empfehlen, da die hohe Viskosität einiger ILs ein Einfüllen und rückstandsfreies Entfernen der Substanz bei kleinen Schichtdicken nicht gestattet. Der schematische Aufbau einer solchen Küvette ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Der Grundkörper (4,10) besteht aus Edelstahl. Die verwendeten Fenstermaterialien (6,8) waren CaF_2 für die MIR–Messungen und weiße Polyethylenplatten (PE) für das FIR.

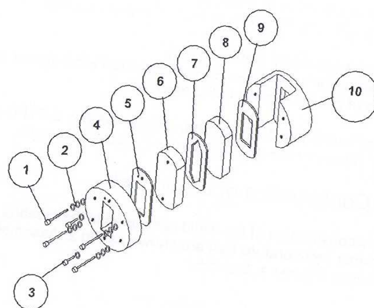


Abbildung 4.2.: Schematischer Bau der zerlegbaren Flüssigkeitsküvette für die Messungen im MIR- und FIR–Bereich. 1-3: Halterungsschrauben und Unterlegscheiben; 4,10: Küvettenkörper; 5,9: Abstandshalter; 6,8: Küvettenfenster; 7: Spacer für Schichtdickeneinstellung.[150]

Die Auswahl an transparenten Materialien ist im FIR–Bereich geringer als im MIR. Grundsätzlich eignen sich dazu Kunststoffe wie Polyethylenterephthalat (Mylar) [151], PE, 4-Methyl-1-Penten (TPX) [152] oder Kristalle wie Silicium, Germanium oder entlang der z-Kristallachse geschnittener Quarz.[153] Es sei darauf verwiesen, dass unter Verwendung der o.g. Zelle keine exakt quantitative Spektroskopie im fernen Infrarot möglich ist. Es ist technisch nicht möglich, eine Kunststoffoberfläche optisch planparallel zu schleifen, solche Anwendungen erfordern z.B. Silicium, dessen hoher Brechnungsindex jedoch zu Reflexionsverlusten und Interferenzen im In-

neren der Zelle führen kann.[154] Darüber hinaus wäre bei einer zerlegbaren Zelle nach jedem Zusammenbau die Schichtdicke neu zu bestimmen. Für die in dieser Arbeit diskutierten Fragen spielen quantitative Messungen indes auch keine Rolle.

Die Schichtdicke der Küvette beträgt 0.1 mm im FIR und 0.012 mm im MIR. Im ersten Fall wurde ein Spacer aus Teflon genutzt (Teil Nr. 7 in Abb. 4.2), die kleinere Schichtdicke wird mit Spacern aus Zinnfolie hergestellt. Zur Messung befindet sich die Küvette in einem temperierbaren Heizmantel, der mit einem Thermostaten vom Typ Haake DC 30 /K 20 verbunden ist. Mit einer Glycol/Wasser–Mischung ist ein Temperaturbereich von -10 °C bis 85 °C einstellbar. Die Messung der Probentemperatur erfolgt mit einem NiCrNi–Thermoelement direkt in einer Bohrung des Küvettenkörpers. Die Temperaturkonstanz beträgt ± 0.1 K. Die PE–Fenster erlauben im FIR Messungen bis max. 80 °C.

4.2. Raman–Spektroskopie

4.2.1. Theoretische Grundlagen

Seit der Entdeckung des Raman–Effektes in den 20er Jahren des 20. Jh. [155, 156] hat sich die Raman–Spektroskopie zu einer wichtigen spektroskopischen Methode für die Untersuchung der Struktur von Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern entwickelt. Im Gegensatz zur IR–Spektroskopie handelt es sich nicht um ein Absorptionsexperiment, sondern um die inelastische Streuung von auf die Probe treffendem, monochromatischem Licht. In der klassischen Beschreibung des Raman–Effektes [147, 157] führt die Wechselwirkung des elektromagnetischen Feldes E der einfallenden Strahlung mit dem Molekül zu einem induzierten Dipolmoment $\vec{\mu}$. Die entscheidende Moleküleigenschaft für die Stärke dieser Wechselwirkung ist dessen Polarisierbarkeit α.

$$\vec{\mu} = \alpha E = \alpha E_0 \cos \omega t \tag{4.16}$$

Dabei ist α der Polarisierbarkeitstensor, ω die Kreisfrequenz des oszillierenden elektrischen Feldes und E_0 dessen Amplitude. Jedes Molekül schwingt in seinen insgesamt 3N - 6 verschiedenen Schwingungskoordinaten Q_m, wobei die Polarisierbarkeit α bei den Schwingungsfrequenzen des Moleküls moduliert wird.

$$Q_m = Q_{m,0} \cos \omega_m t \tag{4.17}$$

ω_m kennzeichnet die Frequenz der m-ten Normalschwingung. Die Polarisierbarkeit kann man in Form einer Taylor–Reihe als Funktion der Normalkoordinaten Q_m ausdrücken.

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_m} \right) Q_m + \ldots \tag{4.18}$$

Abbruch nach dem zweiten Glied und Kombination der Gleichungen 4.17 und 4.18 führt zu:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_m}\right) Q_{m,0} \cos \omega_m t \tag{4.19}$$

Damit kann das Dipolmoment in Gleichung 4.16 nun geschrieben werden als

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos \omega t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_m}\right) Q_{m,0} E_0 \cos \omega_m t \cos \omega t \tag{4.20}$$

Unter Benutzung des trigonometrischen Additionstheorems

$$\cos \alpha \cdot \cos \beta = \frac{1}{2} \left[\cos(\alpha + \beta) + \cos(\alpha - \beta)\right] \tag{4.21}$$

erhält man für das Dipolmoment μ einen aus drei Summanden bestehenden Ausdruck.

$$\begin{aligned} \mu \;=\; & \alpha_0 E_0 \cos \omega t && \text{Rayleigh–Streuung} \\ & + \frac{1}{2} E_0 Q_{m,0} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_m}\right) \cos(\omega - \omega_m) t && \text{Stokes–Raman–Streuung} \\ & + \frac{1}{2} E_0 Q_{m,0} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_m}\right) \cos(\omega + \omega_m) t && \text{Anti–Stokes–Raman–Streuung} \end{aligned} \tag{4.22}$$

Die Modulation der induzierten Dipolschwingung durch eine Eigenschwingung des Moleküls hat also zwei neue Frequenzbereiche $(\omega - \omega_m)$ und $(\omega + \omega_m)$, die auch als inelastische Streuung bezeichnete Raman–Streuung. Damit für jede Eigenschwingung nur jeweils eine Frequenz im Stokes- und Anti–Stokes–Bereich auftritt, erfolgt die Anregung stets mit monochromatischer Strahlung. Zentrale Auswahlbedingung für das Auftreten einer solchen Streuung und damit einer Bande im Raman–Spektrum ist eine Änderung der Polarisierbarkeit während der betreffenden Eigenschwingung:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_m}\right) \neq 0 \tag{4.23}$$

Im Energieniveauschema lässt sich der Raman–Effekt als Zwei–Photonen–Prozess darstellen. Anregung mit monochromatischer Strahlung der Kreisfrequenz ω führt zur virtuellen Absorption eines Photons und sofort folgender Reemission eines zweiten Photons. Dieses hat im Falle der elastischen Rayleigh–Streuung die gleiche Energie wie das zuvor absorbierte. Die Anregung kann aus jedem thermisch besetzten Schwingungszustand erfolgen. Die Anregung aus dem Grundzustand und anschließende Emission eines zweiten Photons geringerer Energie führt zur Besetzung eines höheren Schwingungszustandes und kennzeichnet die Stokes–Streuung. Die zugehörige Bande im Spektrum ist gegenüber der Frequenz des anregenden Lichtes rotverschoben. Bei der Anti–Stokes–Streuung erfolgt die Anregung aus einem höheren Schwingungszustand und Emission

eines Photons höherer Energie, so dass das Molekül schließlich in den Schwingungsgrundzustand zurückkehrt. Die Bande ist relativ zur Erregerlinie blauverschoben.

Generell ist der Raman–Effekt sehr schwach ausgeprägt und um mehrere Größenordnungen kleiner als die elastische Rayleigh–Streuung. Man benötigt demnach eine sehr intensive Lichtquelle für ein intensives Signal. Erst die Entwicklung des Lasers in den 60er Jahren führte zur breiteren Nutzung der Raman–Spektroskopie.[157] Die Intensität I der beobachteten Banden ist ebenfalls eine Funktion der Polarisierbarkeit

$$I \propto \nu_0^4 \, I_0 \, N \, f(\alpha^2) \tag{4.24}$$

I_0 bzw. ν_0 sind die Intensität bzw. Frequenz des einfallenden Laserlichtes und N die Zahl der streuenden Moleküle in einem gegebenen Zustand. Für den Stokes- bzw. Anti–Stokes–Bereich resultieren folgende Ausdrücke

$$I_{Stokes} = C \cdot \frac{(\nu_0 - \nu)^4}{|\nu|} \cdot \frac{N I_0}{1 - \exp\left(-h\nu/k_B T\right)} \tag{4.25}$$

$$I_{Anti-Stokes} = C \cdot \frac{(\nu_0 + \nu)^4}{|\nu|} \cdot \frac{N I_0}{1 - \exp\left(-h\nu/k_B T\right)} \tag{4.26}$$

C ist eine Konstante, die die Geometrie der Messung und den Depolarisationsgrad berücksichtigt. Bei Raumtemperatur befindet sich die Mehrzahl der Moleküle im Schwingungsgrundzustand, folglich ist die Intensität der Stokes–Bande entsprechend größer. Das Verhältnis beider Größen

$$\frac{I_{Stokes}}{I_{Anti-Stokes}} = \frac{(\nu_0 - \nu)^4}{(\nu_0 + \nu)^4} \exp\left(-h\nu/k_B T\right) \tag{4.27}$$

kann als Maß für die Temperatur der bestrahlten Probe genutzt werden.

Die Unterschiede zur IR–Spektroskopie seien noch einmal zusammengefasst: Raman–Spektroskopie ist kein Absorptions- sondern ein Streuexperiment. Die Anregung erfolgt mit monochromatischer Strahlung, nicht mit einem Planckschen Strahler. Die Frequenz der entsprechenden Schwingungsbande wird im Stokes- und Anti–Stokes–Bereich stets relativ zur Anregungsfrequenz ν_0 gemessen. Damit eine Schwingung Raman–aktiv ist, muss sich die Polarisierbarkeit des Moleküls bei Auslenkung aus der Gleichgewichtslage ändern.

4.2.2. Instrumentierung

Die Raman–Spektren in dieser Arbeit werden mit einem Bruker RAM II FT–Raman–Modul gemessen, welches kein separates Raman–Spektrometer darstellt, sonder an das zuvor beschriebene VERTEX 70 FTIR–Spektrometer gekoppelt ist und für die Fourier–Transformation dessen Interferometer nutzt. In diesem befindet sich für die Raman–Messungen ein mit Silicium beschichteter

CaF_2–Strahlenteiler. Der Strahlengang des Moduls ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Zur Verbindung mit dem VERTEX 70 stelle man sich diese Grafik mit bündiger Oberkante rechts an Abb. 4.1 angefügt vor. Die Anregung erfolgt mit einem Nd:YAG–Laser der Wellenlänge $\lambda_1 = 1064$ nm und einer maximalen Leistung von 1500 mW. Da dieser Laser im nahen Infrarot arbeitet, werden Fluoreszenzerscheinungen in den Proben vermieden, die das Raman–Signal mit ihrer um Größenordnungen höheren Intensität überlagern würden.[157] Das Gerät verfügt über die Option zum Einbau eines zweiten Lasers anderer Wellenlänge λ_2, welche jedoch nicht genutzt wird. Die Probe befindet sich im Probenraum an Position C und streut in einer 180°–Geometrie. Diese Anordnung ist insbesondere für farbige Proben von Vorteil.[158] Das von der Probe gestreute Licht gelangt mithilfe einer Sammellinse über die optische Bank und den Ausgang E_1 ins Interferometer des VERTEX 70, wird dort transformiert und gelangt über den Eingang X_1 zurück ins RAM II zum an der Position N befindlichen Detektor. Bei diesem handelt es sich um eine mit flüssigem N_2 gekühlte Ge–Diode. Ein ausreichend großer Tank ermöglicht die Aufrechterhaltung der tiefen Temperatur über mehrere Tage und gewährleistet damit auch Langzeitmessungen.

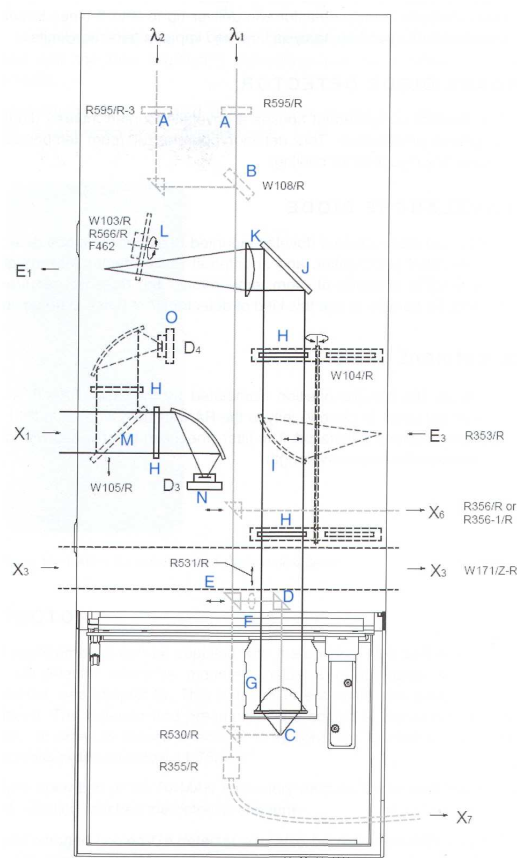


Abbildung 4.3.: Strahlengang des Raman–Moduls Bruker RAM II. Es wird über die Aus- bzw. Eingänge X_1 und E_1 an das Bruker VERTEX 70 FTIR–Spektrometer gekoppelt.[159]

Zur Untersuchung der ionischen Flüssigkeiten dient eine temperierbare Flüssigkeitsküvette der Firma Hellma Analytics aus Quarzglas SUPRASIL mit einer Weglänge von 10 mm (Abb. 4.4). Zur Erhöhung der Signalintensität ist die Rückseite der Küvette verspiegelt. Die Temperierung der Probe erfolgt analog zur Verfahrensweise bei der IR–Spektroskopie. Auch diese Küvette besitzt eine Bohrung zur direkten Temperaturmessung mit einem NiCrNi–Thermoelement.

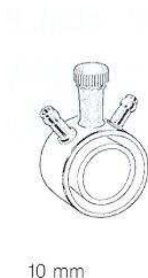


Abbildung 4.4.: Flüssigkeitsküvette aus Quarzglas SUPRASIL für Raman–Messungen.[160]

4.3. THz–Spektroskopie

Die in dieser Arbeit vorgestellten THz–Spektren werden in Zusammenarbeit mit der Firma Tera-View Ltd. (Cambridge, England) an einem dort vorhandenen THz–Spektrometer vom Typ TPS Spectra 3000 gemessen. Die THz–Spektroskopie ermöglicht eine Erweiterung des Spektralbereichs hin zu noch kleineren Wellenzahlen, die mit der Konfiguration 1 in Tabelle 4.1 nicht zugänglich sind. Sie stellt insofern eine sinnvolle Ergänzung zu den in dieser Arbeit durchgeführten FIR–Messungen dar.

Der kritische Punkt in der technischen Umsetzung der THz–Spektroskopie ist die Erzeugung von Strahlung. Leistungsfähige Strahlungsquellen sind in diesem Bereich des elektromagnetischen Spektrums kaum vorhanden. Das TPS Spectra 3000 nutzt dazu eine Technik, die sich mittlerweile etabliert hat.[161] Ein Ti:Saphir–Laser sendet Pulse von weniger als 90 fs Dauer auf eine photoleitende GaAs–Halbleiterantenne. Diese generieren Elektron–Loch–Paare, die durch Anlegen einer Spannung am Halbleiter–Element beschleunigt werden. Durch die Bewegung der Ladungsträger entsteht ein breitbandiger Puls an THz–Strahlung zwischen 2 cm^{-1} und 120 cm^{-1}. Dieser trifft auf die Probe, die üblicherweise in Transmission gemessen wird, es sind jedoch auch Reflexions- oder ATR–Messungen möglich.[162] Die Detektion erfolgt in umgekehrter Weise, indem die THz–Strahlung nach Kontakt mit der Probe auf eine zweite GaAs–Halbleiterantenne trifft. Durch Gating mit einem synchronisierten fs–Laserpuls wird ein dem elektromagnetischen Feld der THz–Strahlung proportionaler, elektrischer Strom gemessen.[161]

Einer der Vorteile der THz–Spektroskopie im Bereich unter 120 cm^{-1} ist ein im Vergleich zur Ferninfrarotspektroskopie deutlich verbessertes Signal–zu–Rausch–Verhältnis. Proben, die

im FIR–Spektrum Totalabsorption zeigen, z.B. wässrige Lösungen, sind hier ohne weiteres in Transmission messbar. Desweiteren erfordern Messungen zwischen 2 und 120 cm^{-1} keinerlei Einsatz von Kryostoffen, was bei einem Bolometer–Detektor nötig wäre. Die kohärente Detektion des Signals macht es möglich, bei flüssigen Proben den Brechungsindex und Absorptionskoeffizienten simultan zu bestimmen.

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf den Ferninfrarotspektren. Die THz–Spektroskopie wird jedoch zum Vergleich genutzt, um festzustellen, ob die untersuchten ionischen Flüssigkeiten insbesondere im Bereich unter 30 cm^{-1} relevante Beiträge liefern, die im FIR nicht erfasst werden können. Darüber hinaus sollten die Spektren den gleichen Informationsgehalt besitzen. Die THz–Spektren werden in einer Flüssigkeitsküvette der Fa. Specac mit z-geschnittenen Quarzfenstern und einem Spacer der Schichtdicke 0.3 mm gemessen. Der Probenraum wird zur Vermeidung von Wasserdampfabsorption mit Stickstoff gespült.

4.4. NMR–Spektroskopie: Relaxation und Dynamik

Seit den ersten NMR–Experimenten von Purcell et al. [163] und Bloch et al. [164] hat sich die NMR–Spektroskopie zu einer der wichtigsten und vielseitigsten Methoden für die Aufklärung chemischer Strukturen entwickelt. Die kontinuierliche Verbesserung und Weiterentwicklung der Messtechnik hin zu modernen FT–NMR–Spektrometern erlaubt indes nicht nur die Untersuchung struktureller Probleme, sondern auch die Messung von Parametern, mit deren Hilfe Aussagen zur Dynamik von Molekülen möglich sind. Die mithilfe von Pulsexperimenten bestimmbaren Relaxationszeiten sind direkt mit der molekularen Beweglichkeit (Translation und Rotation) verknüpft und damit eine wichtige Quelle für das Verständnis des flüssigen Zustands.

Bringt man eine Probe in ein statisches Magnetfeld der Flussdichte $\vec{B_0}$ ein, so orientiert sich bei allen Kernen, deren Kernspin I von null verschieden ist, dieser Spin im Raum derart, dass seine Komponente in Feldrichtung ein ganz- oder halbzahliges Vielfaches von $\hbar$ ist.[165, 166] Aufgrund dieses Kern–Zeeman–Effektes kommt es zu einer Aufspaltung in $2I + 1$ verschiedene Energieniveaus, die alle den gleichen Abstand ΔE voneinander besitzen.

$$\Delta E = \frac{\mu B_0}{I} = \gamma\,\hbar\,B_0 \tag{4.28}$$

Dabei ist μ das kernmagnetische Moment und γ das gyromagnetische Verhältnis, eine für jeden Kern spezifische Konstante.

$$\mu = \gamma\,\hbar\,I \tag{4.29}$$

In Abwesenheit des Magnetfeldes sind alle Energieniveaus entartet und ihre Gleichgewichtspopulationen sind identisch. Bei Positionierung der Probe im Magnetfeld und Termaufspaltung ist ein Energieaustausch der Kerne mit ihrer chemischen Umgebung möglich und es stellt sich

eine Population der einzelnen Energieniveaus ein, die der Boltzmann–Verteilung folgt. Für einen Kern mit Spin $I = 1/2$ und zwei Energieniveaus erhält man das Besetzungsverhältnis

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\gamma \hbar B_0}{kT}\right) \tag{4.30}$$

Dabei ist N_+ die Zahl der Kerne im niedrigeren Energieniveau, in dem die Spins parallel zum magnetischen Feld ausgerichtet sind und N_- die Zahl der Kerne im höheren Energieniveau mit antiparalleler Ausrichtung. Der Besetzungsunterschied zwischen beiden Zuständen ist sehr klein, für Protonen in einem Feld von 7.05 T liegt das Verhältnis bei Raumtemperatur z.B. bei 0.99995 [167]. Es ist jedoch groß genug, um in der Probe eine Nettomagnetisierung M_0 in Richtung des Magnetfeldes zu veranlassen. Konventionsgemäß wird hierfür stets die z–Achse des Koordinatensystems gewählt. In der klassischen Betrachtungsweise dieses Vorgangs führen die Kernspins eine Präzessionsbewegung um diese Achse aus. Die Frequenz dieser Kreisbewegung ist proportional zur magnetischen Flussdichte und wird Larmorfrequenz ν_0 genannt.

$$\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = -\frac{\gamma B_0}{2\pi} \tag{4.31}$$

Im NMR–Experiment werden wie in jedem spektroskopischen Experiment Übergänge zwischen den Energiezuständen induziert, um ein Antwortsignal zu detektieren. In x–Richtung, also senkrecht zum statischen Magnetfeld, befindet sich eine Senderspule, die kurze Radiofrequenzpulse aussendet, wodurch ein temporäres Zusatzmagnetfeld der Flussdichte $\vec{B_1}$ erzeugt wird. Um die Reaktion der Kernspins auf dieses Zusatzfeld veranschaulichen zu können, wählt man zur einfacheren Beschreibung die mathematische Hilfskonstruktion eines mit der Frequenz des Zusatzfeldes rotierenden Koordinatensystems (x',y',z). Eine Wechselwirkung erfolgt dann, wenn die Frequenz des $\vec{B_1}$–Feldes gleich der Larmorfrequenz ist.

$$\nu_1 = \nu_0 = -\frac{\gamma B_0}{2\pi} \tag{4.32}$$

Im rotierenden Koordinatensystem ergibt sich somit folgendes Bild: Unter dem Einfluss des $\vec{B_1}$–Feldes wird der makroskopische Magnetisierungsvektor um die x'–Achse gedreht und zwar um den Pulswinkel Θ. Als Folge davon entsteht eine Quermagnetisierung M'_y in der y'–Richtung. Der Pulswinkel Θ hängt von der Amplitude der Resonanzfrequenz B_1 und der Pulsdauer t_p ab.

$$\Theta = \gamma \, B_1 \, t_p \tag{4.33}$$

Die Quermagnetisierung wird als Signal in der in y–Richtung angeordneten Empfängerspule detektiert, sie ist das eigentliche NMR–Signal. Nach Abschalten des $\vec{B_1}$ –Feldes kehrt das System zum Zustand der Gleichgewichtsmagnetisierung zurück, es relaxiert. Man beobachtet zwei Relaxationsprozesse: Da die Kernspins Energie untereinander austauschen können und das $\vec{B_0}$–Feld nie perfekt homogen ist, verlieren sie in der x'–y'–Ebene ihre Phasenbeziehung und präzessieren mit geringfügig verschiedenen Frequenzen. Dies führt zu einer Abnahme der Quermagnetisierung

M'_y mit einer Zeitkonstante T_2. Man spricht von einem sog. „T_2–Prozess“ und T_2 wird Spin–Spin- oder transversale Relaxationszeit genannt. Gleichzeitig verlieren die Spins auch Energie an ihre chemische Umgebung und die Magnetisierung in z–Richtung wächst wieder auf den Gleichgewichtswert M_0 an. Die damit verknüpfte Zeitkonstante T_1 bezeichnet man als Spin–Gitter- oder longitudinale Relaxationszeit. Unter Gitter versteht man die chemische Umgebung der Spins. Da bei Erreichen von M_0 keine Quermagnetisierung mehr existiert, ist klar, dass stets $T_2 \leq T_1$ sein muss. Die zeitliche Änderung der Nettomagnetisierungen in den drei Richtungen des Koordinatensystems wird durch folgende Gleichungen wiedergegeben:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \tag{4.34}$$

$$\frac{dM_{x'}}{dt} = -\frac{M_{x'}}{T_2} \tag{4.35}$$

$$\frac{dM_{y'}}{dt} = -\frac{M_{y'}}{T_2} \tag{4.36}$$

Es ist wichtig zu wissen, dass T_1 bzw. T_2 Zeitkonstanten, also ein Maß dafür sind, wie schnell der Relaxationsvorgang erfolgt. Sie geben jedoch nicht an, wie lange es dauert, bis der Gleichgewichtszustand wieder erreicht ist.[167] Die T_1–Zeit wird nur von sehr schnellen Prozessen in der Größenordnung der Larmorfrequenz beeinflusst, für die T_2–Zeiten spielen auch langsame molekulare Prozesse eine Rolle.[165] Allgemein können Relaxationszeiten in Abhängigkeit vom Kern und der untersuchten Substanz auf der Zeitskala über mehrere Größenordnungen von Millisekunden in normalen molekularen Flüssigkeiten bis hin zu Stunden in hochviskosen, glasartigen Systemen oder Festkörpern variieren. Der Reziprokwert $R_1 = 1/T_1$ bzw. $R_2 = 1/T_2$ wird auch als Relaxationsrate bezeichnet. Die Integration der Gleichung 4.34 bis 4.36 liefert folgende Ausdrücke, die einem Zeitverlauf erster Ordnung entsprechen:

$$M_z(t) = M_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)\right] \tag{4.37}$$

$$M_{x'}(t) = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \tag{4.38}$$

$$M_{y'}(t) = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \tag{4.39}$$

Von den verschiedenen NMR–Experimenten und Pulsfolgen, mit denen T_1 und T_2 gemessen werden können, soll hier nur die für diese Arbeit relevante inversion–recovery–Methode zur Messung von T_1 vorgestellt werden. Sie arbeitet mit einer $180^\circ_{x'}$-τ-$90^\circ_{x'}$ Pulsfolge. Durch den $180^\circ_{x'}$–Puls wird die longitudinale Magnetisierung komplett invertiert, d.h. das Gleichgewicht maximal

gestört. Danach folgt eine definierte Wartezeit τ, in der das System relaxiert. Zur Detektion der Quermagnetisierung $M_{y'}$ an der Empfängerspule folgt nun ein $90^\circ_{x'}$–Puls. Die Signalamplitude repräsentiert den noch nicht relaxierten Anteil von M_z. Nach einer Zeitdauer von mindestens $5 \cdot T_1$ (nach Gleichung 4.37 ist M_0 dann zu 99.3% wiederhergestellt) ist das System wieder im Gleichgewicht und die Pulsfolge wird mit einer anderen Wartezeit τ wiederholt. Integration von Gleichung 4.34 in den Grenzen von $-M_z$ bis M_z liefert dann:

$$M_z = M_0 \left[1 - 2\exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right)\right] \tag{4.40}$$

Durch Linearisierung und Auftragung der Messwerte bei verschiedenen Wartezeiten erhält man aus dem negativen Anstieg der Geraden die Relaxationszeit T_1.

Die Relaxationszeiten T_1 und T_2 hängen maßgeblich von der Frequenzverteilung $J(\omega_0)$ der molekularen Bewegungen (der sog. Spektraldichte) ab. Darüber hinaus spielt auch eine Rolle, wie stark die Spins an das Gitter, also die chemische Umgebung gekoppelt sind. Diese Kopplung kann verschiedene physikalische Ursachen haben, die für einen Energieaustausch zwischen Spin und Gitter und somit für Relaxation sorgen. Man unterscheidet hierbei:[165]

- Magnetische Dipol–Dipol–Wechselwirkung
- Elektrische Quadrupol–Wechselwirkung
- Wechselwirkung durch Anisotropie der chemischen Verschiebung
- Skalare Kopplung
- Spin–Rotations–Wechselwirkung
- Eine Kombination dieser Mechanismen

Allgemein gesagt sorgt jede Wechselwirkung, die zu fluktuierenden Magnetfeldern am Kernort führt, für Relaxation der Kernspins. Die Beziehung zwischen Relaxationszeit und der molekularen Bewegung in Form der rotatorischen Korrelationszeit τ_c lautet allgemein

$$R_1 = \frac{1}{T_1} = E_c^2\,\tau_c \tag{4.41}$$

Der Kopplungsparameter E_c ist ein Maß für die Stärke der jeweiligen Wechselwirkung und hat die Einheit Hz. Für Spin–1/2–Kerne wie ^{1}H und ^{13}C ist die Dipol–Dipol–Wechselwirkung die entscheidende Größe. Unter der Voraussetzung dass die Messung im extreme–narrowing–limit ($\omega_0\tau_c \ll 1$) erfolgt, also die Relaxationszeit frequenzunabhängig ist, sind T_1 und T_2 identisch und es gilt:[168]

$$R_1 = R_2 = \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \quad = \quad \frac{\mu_0^2}{8\pi^2}\,\gamma^4\hbar^2 I(I+1)\,\frac{1}{r^6}\,\tau_c \tag{4.42}$$

$$R_1 = R_2 = \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \quad = \quad \frac{\mu_0^2}{12\pi^2}\,\gamma_I^2\gamma_S^2\hbar^2 I(I+1)\,\frac{1}{r^6}\,\tau_c \tag{4.43}$$

Gleichung 4.42 gilt für die Kopplung zweier gleicher Spins, Gleichung 4.43 für die Kopplung zweier verschiedener Kerne I und S. Der Kopplungsparameter wird entscheidend durch den intra- oder intermolekularen Abstand r der koppelnden Spins bestimmt, der in sechster Potenz in die Gleichungen eingeht.

Quadrupolkerne wie ^{2}H und ^{14}N unterliegen einer Wechselwirkung ihres Kernquadrupolmoments, einer spezifischen Kerneigenschaft, mit dem elektrischen Feldgradienten der Elektronenhülle am Kernort. Diese Wechselwirkung wird durch die Quadrupolkopplungskonstante ausgedrückt:

$$\chi = \frac{eQeq}{h} \tag{4.44}$$

Dabei kennzeichnet der Ausdruck eQ das Kernquadrupolmoment und eq die dem Betrag nach größte Komponente des elektrischen Feldgradiententensors im molekularen Achsensystem. Die dem Ausdruck 4.41 entsprechende, vollständige Gleichung lautet im extreme–narrowing–limit:

$$R_1 = \frac{1}{T_1} = \frac{3}{10}\pi^2 \left[\frac{2I+3}{I^2(2I-1)}\right]\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)\,\chi^2\,\tau_c \tag{4.45}$$

Die Größe η bezeichnet den Asymmetrieparameter, also den Grad der Anisotropie des elektrischen Feldgradienten. Für den Deuteriumkern mit $I = 1$ erhält man durch Einsetzen:

$$R_1 = \frac{1}{T_1} = \frac{3}{2}\pi^2\left(1+\frac{\eta_D^2}{3}\right)\chi_D^2\,\tau_D \tag{4.46}$$

Der Wert der Gleichungen 4.42, 4.43 und 4.46 besteht darin, dass bei Kenntnis der Relaxationszeit und des Wechselwirkungsparameters die molekulare rotatorische Korrelationszeit bestimmt werden kann, die ihrerseits auf einer Picosekundenzeitskala stattfindet, welche per se mit dem NMR–Experiment selbst gar nicht zugänglich ist.

In dieser Arbeit soll Gleichung 4.46 dazu dienen, aus gemessenen T_1–Relaxationszeiten von Deuteriumkernen von D_2O, welches in ionischen Flüssigkeiten gelöst wird, die molekulare Korrelationszeit zu bestimmen. Die Wahl eines Quadrupolkerns wie Deuterium vereinfacht den experimentellen Zugang zu T_1. Zum einen erfordert die Messung von Protonen- oder ^{13}C–Relaxationsraten das Entgasen der Probe, um diese von paramagnetischem Sauerstoff zu befreien. Dies ist nötig, da das gyromagnetische Verhältnis eines Elektrons etwa tausendmal größer

ist als das des Protons, was die Dipol–Dipol–Wechselwirkung überlagern würde. Ein zweiter Grund liegt darin, dass die Quadrupolwechselwirkung ein rein intramolekularer Prozess ist und für Kerne mit Spin $> 1/2$ dominiert, so dass bei Kenntnis der Quadrupolkopplungskonstanten aus anderer Quelle zuverlässige Korrelationszeiten bestimmt werden können.

Der letzte Punkt stellt eine Herausforderung dar. Während die Quadrupolkopplungskonstante für kleine Moleküle in der Gasphase mittels Mikrowellenspektroskopie und für Festkörper durch Kernquadrupolresonanzexperimente bestimmt werden kann, ist sie in Flüssigkeiten nicht direkt messbar.[169] Es gibt verschiedene Ansätze, um diesem Problem zu begegnen.[170] In dieser Arbeit werden χ_D–Werte für Deuteronen am Imidazoliumring von ionischen Flüssigkeiten bestimmt, indem in größeren Clustern der IL (bestehend aus mehreren Ionenpaaren) die elektrischen Feldgradienten eq quantenchemisch berechnet werden. Gemäß Gleichung 4.44 werden diese mit einem zuverlässigen Wert für das Kernquadrupolmoment eQ multipliziert, um χ_D zu ermitteln. Dieser Wert für eQ wird durch Kalibrierung bestimmt. Der Ansatz basiert auf einer Methode von Huber et al.[171] und ist entsprechend weiterentwickelt worden.[172]

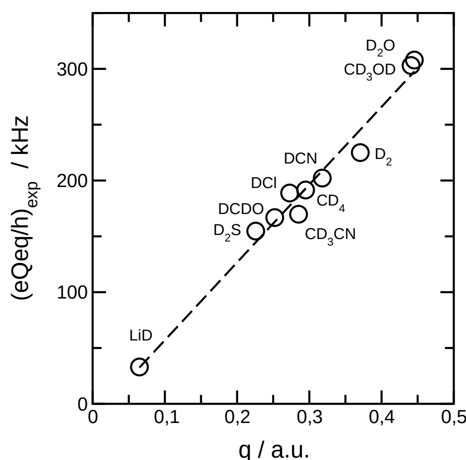


Abbildung 4.5.: Auftragung der experimentellen Quadrupolkopplungskonstanten kleiner Moleküle in der Gasphase (Werte siehe [171] und Referenzen darin) gegen mit B3LYP/6-31+G* berechnete elektrische Feldgradienten von Deuteronen. Der Anstieg liefert für dieses theoretische Niveau ein kalibriertes Kernquadrupolmoment von 0.2965 fm^2, welches zur Bestimmung von Quadrupolkopplungskonstanten genutzt werden kann.

Für kleine Moleküle, deren Quadrupolkopplungskonstanten in der Gasphase mit der Mikrowellenspektroskopie gemessen wurden, werden auf einem bestimmten quantenchemischen Niveau aus Methode und Basissatz die Geometrien optimiert und die elektrischen Feldgradienten auf diesen Geometrien berechnet. Anschließend werden die experimentellen Quadrupolkopplungskonstanten gegen die berechneten Feldgradienten aufgetragen. Auf diese Weise erhält man für die jeweilige Kombination aus Methode und Basissatz ein kalibriertes Kernquadrupolmoment. Mit diesem kann anschließend für beliebige andere Moleküle, deren Feldgradienten auf dem glei-

chen theoretischen Niveau berechnet werden, eine zuverlässige Quadrupolkopplungskonstante ermittelt werden. Die Bestimmung des Kernquadrupolmoments für Strukturen die auf dem Level B3LYP/6-31+G* berechnet werden, ist in der Abbildung 4.5 dargestellt. Es resultiert ein Wert von 0.2965 fm^2.

4.5. Handhabung der ILs

Die in dieser Arbeit verwendeten ionischen Flüssigkeiten werden kommerziell von der Firma iolitec GmbH (früher Denzlingen, jetzt Heilbronn, Deutschland) bezogen. Ausnahmen sind [C_2mim] [FAP], [C_2mim][C(CN)$_3$] und [C_2mim][B(CN)$_4$], die von Merck KGaA, Darmstadt erworben werden. Alle Substanzen besitzen einen durch Analysenzertifikat bestätigten Reinheitsgrad von mind. >97%, meist 99%. Da nahezu alle ILs hygroskopisch sind bzw. aufgrund der gewählten Syntheseroute Spuren von Wasser enthalten können, werden sie vor der Messung im Vakuum getrocknet. Dies geschieht bei $p = 8 \cdot 10^{-3}$ mbar und einer Temperatur von ca. 50 °C für eine Dauer von 24 h an einem Öldiffusionspumpstand AX 65/PK 4 Dp der Firma ilmvac. Der Wassergehalt wird anschließend durch Karl–Fischer–Titration bestimmt. Details zu Reinheit und Wassergehalt der jeweiligen IL sind dem Anhang A.2, Tabelle A.5 zu entnehmen. Die sorgfältige Entfernung von Wasser ist insbesondere für ILs mit den Anionen PF_6^- und BF_4^- wichtig, da diese bei längerer Lagerung Hydrolyseprodukte bilden, welche schon beim Eintrag von Wasserspuren aus der Laboratmosphäre entstehen können.[18]

Es ist bekannt, dass Verunreinigungen in ILs deren physikalisch–chemische Eigenschaften, z.B. die Viskosität [173], die Dichte [174] oder die elektrische Leitfähigkeit [175] signifikant beeinflussen können. Solche Verunreinigungen können organischer Natur sein, was den ILs nicht selten eine leicht gelbliche Farbe verleiht. In der Literatur sind Syntheseverfahren beschrieben worden, die zu nahezu farblosen IL–Produkten führen.[176] Darüber hinaus sind anorganische Verunreinigungen wie Metall- und Halogenid–Ionen von Bedeutung. Diese können mit herkömmlichen chromatographischen oder spektroskopischen Verfahren charakterisiert werden.[177] In dieser Arbeit wird außer der Trocknung keine weitere Reinigung durchgeführt. Die kommerziellen ILs sind laut Analysezertifikat mit NMR–Spektroskopie und Ionenchromatographie getestet worden und der angegebene Reinheitsgrad (s.o.) wird bestätigt. Darüber hinaus ist die IR–Spektroskopie für Verunreinigungen unter 1% nicht sensitiv.[149] Daher sollten Spuren anorganischer oder organischer Verunreinigungen keinen Einfluss auf die diskutierten Spektren zeigen. Selbst für eine enorm empfindliche Methode wie *in situ* STM sind geringe organische Verunreinigungen tolerabel.[18] Einzig Spuren von Wasser sind im OH–Streckschwingungsbereich des MIR–Spektrums gut zu erkennen und da alle ILs auch in diesem Bereich untersucht werden, kann deren Abwesenheit bestätigt werden.

Im folgenden wird kurz auf die Messung der Spektren mit den verschiedenen Methoden eingegangen:
FIR–Spektroskopie: Als Hintergrundspektrum für die reinen ILs dient die leere Zelle gleicher Schichtdicke. Alle Hintergründe werden bei den gleichen Temperaturen gemessen wie die Proben selbst. Die Schichtdicke beträgt 0.1 mm. Um den Einfluss von Wasserdampf zu minimieren, wird nach Einbringen der Zelle in den Probenraum für Hintergrund und Probe die genau gleiche Wartezeit bis zum Start der ersten Messung eingestellt. Es werden für Hintergrund- und Probenmessung je 50 Scans addiert. Detaillierte Parameter der Messung befinden sich im Anhang A.1, Tabelle A.1
MIR–Spektroskopie: Die Messung erfolgt analog zur FIR–Spektroskopie, allerdings bei einer Schichtdicke von 0.012 mm und 100 Scans für Probe und Hintergrund.
Raman–Spektroskopie: Nach Einbringen der befüllten Küvette in einen eigens dafür konstruierten Halter wird die Probe zur Signaloptimierung in den Fokus der Sammellinse gebracht und die Messung nach Einstellung der gewünschten Probentemperatur gestartet. Die Laserleistung beträgt 400 mW und es werden 500 Scans addiert.
THz–Spektroskopie: Der Probenraum wird nach Einbringen der Zelle verschlossen und für wenige Minuten mit 10 l/min Stickstoff gespült. Transmissionsspektren werden bei einer Auflösung von 2 cm^{-1} durch Addition von 1800 Scans mit der rapid–scan–Technologie innerhalb von 60 s erhalten. Zwecks Reproduzierbarkeit werden von jeder Probe drei Spektren aufgenommen.
NMR–Spektroskopie: Die IL/D_2O–Mischungen werden gravimetrisch hergestellt und in ein 5mm–NMR–Röhrchen gefüllt. Die Relaxationszeitmesssungen werden an einem Bruker AVANCE 500 NMR–Spektrometer mit einer Protonenresonanzfrequenz von 500 MHz, resp. 76.75 MHz für Deuterium durchgeführt. Es wird ein Breitbandprobenkopf genutzt. Die Messung erfolgt mit der inversion–recovery–Pulsfolge unter Verwendung einer geeigneten Liste von Wartezeiten τ. Ein Ethylenglycol–NMR–Thermometer dient zur Temperaturkalibrierung. Die Bestimmung der Relaxationszeit wird mithilfe der Software Bruker XWIN NMR vorgenommen.

4.6. Bearbeitung und Entfaltung der Spektren

Die IR- und Ramanspektren werden mit Werkzeugen der Software OPUS 6.0 [178] der Firma Bruker vor der weiteren Analyse nachbearbeitet. Dies umfasst u.a. das Ausschneiden des relevanten Spektralbereichs, eine Grundlinienkorrektur und die Glättung spektraler Artefakte. Ferner ist im mittleren Infrarot eine atmosphärische Kompensation möglich, d.h. die Entfernung der störenden Banden von CO_2 und Wasserdampf aus der Luft. Bei all diesen Vorgängen ist darauf zu achten, die Form des Spektrums nicht zu verfälschen (z.B. durch Änderung von Intensitätsverhältnissen benachbarter Subbanden).

IR– und Ramanspektren von Flüssigkeiten weisen z.T. erhebliche Linienbreiten auf. Neben den physikalischen Ursachen dafür, die man bei allen Aggregatzuständen findet, wie z.B. natürliche Linienverbreiterung, Dopplerverbreiterung und Druckverbreiterung [145] tragen gehin-

derte Bewegungen wie Rotationen der Teilchen wesentlich zur Linienverbreiterung bei. Gerade bei Wechselwirkungen, die schwächer sind als kovalente Schwingungen und vornehmlich im fernen Infrarot detektiert werden, ist das der Fall. Daher sind Einzelbeiträge zu den Spektren oft schwer zu separieren. In dieser Arbeit wird dazu ein im Arbeitskreis entwickeltes Programmpaket genutzt.[179] Dabei werden alle Spektren als aus symmetrischen Banden zusammengesetzt betrachtet, die verschiedene Formen annehmen können. Für zwei der wichtigsten Formen, das Lorentz- und das Gaussprofil, existieren analytische Ausdrücke.

$$\text{Lorentz–Profil:} \quad y_l = \frac{y_0}{1 + \left(\frac{x-x_0}{h_l}\right)^2} \tag{4.47}$$

$$\text{Gauss–Profil:} \quad y_g = y_0 \cdot \exp\left[-\left(\frac{x-x_0}{h_g}\right)^2\right] \tag{4.48}$$

Es kennzeichnen x_0 die Frequenz im Maximum und y_0 die Intensität im Maximum, h_l bzw. h_g sind die Halbwertsbreiten der Lorentz- bzw. Gausskurve. Die o.g. Ursachen der Linienverbreiterung führen zu einer Mischform des experimentellen Bandenprofils. Die Dopplerverbreiterung z.B. folgt einem Gaussprofil, die Druckverbreiterung einer Lorentzkurve.[145] Auch Einflüsse des Instruments werden mit gaussförmigen Profilen beschrieben. [180] Konsequenterweise werden alle Spektren dieser Arbeit mit Subbanden aus Voigt–Profilen angefittet, die ihrerseits eine mathematische Faltung aus Lorentz- und Gausskurven sind, wofür jedoch kein analytischer Ausdruck angegeben werden kann. Das Voigt–Profil hat vier Parameter: Intensität und Frequenz im Maximum, Lorentz- sowie Gaussbreite. In der Literatur existieren auch andere Beschreibungen von Bandenformen in Infrarotspektren [180]. Diese inversen Polynome sind andere mathematische Varianten einer Mischform aus Gauss- und Lorentzkurve.

Um ein experimentelles Spektrum in seine Einzelbeiträge zu zerlegen, wird die Ableitung des Voigt–Profils nach seinen Parametern numerisch berechnet. Grundlage hierfür ist der Algorithmus nach Levenberg und Marquard.[181] Die Computerimplementierung in die verwendeten Programme ist in [179, 182, 183] beschrieben. An dieser Stelle muss betont werden, dass dieses Verfahren rein mathematischer Natur ist und das Ergebnis eines numerisch konvergierten Fits nicht notwendigerweise einen physikalischen Sinn ergibt. Wie viele Banden zu je vier Parametern zu Beginn eines Fits vorgegeben werden, um ein Spektrum zu beschreiben, ist daher stets auch eine Frage der chemischen Intuition des Anwenders. Eine wichtige Hilfestellung dabei ist die Messung temperaturabhängiger Spektren und deren simultane Anpassung über den gesamten Datensatz. Nicht berücksichtigte Banden oder zu viele angenommene Beiträge veranlassen dann den Algorithmus, nicht zu konvergieren.

Ein wichtiger Aspekt bei der Bearbeitung der Raman–Spektren ist der zwischen 0 und 200 cm^{-1} auftretende Flügel an sinkender Intensität, der auf die Rayleigh–Streuung zurückzuführen ist. Ein FT–Raman–Spektrometer bietet die bekannten Vorteile der Fourier–Transformation:[149]

- Multiplex- oder Fellgett–Vorteil, d.h. alle Frequenzen des Spektrums werden gleichzeitig aufgezeichnet.
- Throughput- oder Jacquinot–Vorteil, also höherer Strahlungsdurchsatz durch Verwendung kreisförmiger Aperturen anstelle von Gittermonochromatoren.
- Connes–Vorteil, d.h. höhere Wellenzahlgenauigkeit durch exakte Positionsbestimmung des Interferometerspiegels mithilfe eines He–Ne–Lasers.

Diese Technik erfordert allerdings den Einsatz eines Filters gegen die Rayleigh–Linie, der alle Frequenzen unterhalb von 70 cm^{-1} abschneidet, um eine Detektorübersättigung zu verhindern. Dieser Bereich wird folglich nicht detektiert. In einem dispersiven Raman–Spektrometer büßt man die FT–Vorteile ein, durch Einsatz von Dreifachmonochromatoren ist es jedoch möglich, bis auf wenige Wellenzahlen an die Erregerlinie heran ein Spektrum zu erhalten. Unabhängig von der eingesetzten Technik muss der Einfluss der Rayleigh–Streuung bis 200 cm^{-1} jedoch korrigiert werden. Dazu haben sich in der Literatur verschiedene Korrekturfunktionen etabliert (siehe [140] und Referenzen darin). Welche Funktion sich für welche Art von untersuchtem System eignet, ist Gegenstand zahlreicher Debatten.[184] In dieser Arbeit wird auf die von Hamaguchi et al. [112] für ionische Flüssigkeiten verwendete Korrekturfunktion zurückgegriffen.

$$I_{red}(\tilde{\nu}) = \left[1 - \exp\left(\frac{-hc\tilde{\nu}}{kT}\right)\right](\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})^{-3}\, I_{obs}(\tilde{\nu}) \tag{4.49}$$

Hier ist $\tilde{\nu}_0$ die Frequenz des einfallenden Laserlichtes, $I_{obs}(\tilde{\nu})$ die gemessene Intensität des realen Raman–Spektrums an der Stelle $\tilde{\nu}$ und T die absolute Temperatur.

4.7. Quantenchemische Rechnungen

Die im vorangegangenen Kapitel angesprochene Tatsache, dass die Entfaltung der Spektren zunächst eine rein mathematische Prozedur ist, erfordert für die Zuordnung der einzelnen Banden zu konkreten Schwingungsbeiträgen eine weitere Methode. In dieser Arbeit werden dazu quantenchemische Berechnungen größerer Aggregate von ionischen Flüssigkeiten genutzt, welche aus mehreren Kationen und Anionen bestehen. Dieser Ansatz wird bewusst gewählt, da solche Rechnungen stets „Gasphasenrechnungen“ sind und die Wahl größerer Cluster anstelle von einzelnen Ionenpaaren eine bessere Annäherung an die realistische Struktur der Flüssigkeit gewährleistet. Für die zu führende Diskussion um die Bedeutung von Wasserstoffbrücken stellen derartige Strukturen eine realistische chemische Umgebung dar, wie sie auch für molekulare Flüssigkeiten wie z.B. Wasser genutzt wird.[185] Neben der Interpretation der experimentellen Spektren mittels berechneter Schwingungsfrequenzen werden auch weitere spektroskopische Eigenschaften berechnet. Ferner sind Aussagen über Bindungsenergien möglich. Die in dieser Arbeit bestimmten Zielgrößen sind im Einzelnen:

- Die Bindungsenergie E_{bin} zwischen Kation und Anion der IL im Aggregat.

- Die intramolekularen Schwingungsfrequenzen der Ionen und die intermolekularen Schwingungsfrequenzen der Wasserstoffbrücken.

- Die chemische Verschiebung der Ringprotonen am Imidazoliumring einer IL.

- Der elektrische Feldgradient am Kernort der Ringprotonen des Imidazoliumrings.

- Der energetische Beitrag von H–Brücken zur Bindungsenergie im Cluster.

Sämtliche Berechnungen werden mit dem Programm Gaussian 03 durchgeführt.[186] Es kommen restricted–Hartree–Fock–Methoden (RHF) und das Dichtefunktional B3LYP in Verbindung mit den split–valence–Basissätzen 3-21G und 6-31+G* zur Anwendung. Sowohl RHF– als auch Dichtefunktionale berücksichtigen nicht explizit die Korrelation der Elektronenbewegung im Molekül.[187] Daher muss davon ausgegangen werden, dass z.B. die Absolutwerte berechneter Bindungsenergien v.a. auf dem RHF–Level deutlich überschätzt werden. Die Größe der angesprochenen Strukturen lässt jedoch Störungsrechnungen höherer Ordnung wie MP2, MP3 usw., aber auch die auf dem Variationstheorem beruhenden configuration–interaction–Methoden aufgrund viel zu hoher Rechenzeit nicht zu. Abgesehen von diesem ganz praktischen Problem ist es aber auch ein Hauptanliegen dieser Arbeit, durch Variation der Kationen und Anionen Unterschiede und Trends in den Zielgrößen für eine Reihe von verschiedenen ILs wiederzugeben. Innerhalb einer solchen Reihe wird stets die gleiche Methode und Basissatz gewählt. Im Ergebnis kann man davon ausgehen, dass, wenn sie denn in realistischer Zeit durchführbar wären, Rechnungen auf höherem Level zwar zuverlässigere Absolutwerte der Zielgrößen lieferten, deren Trend in einer gegebenen Reihe von ILs jedoch auch auf niedrigerem Niveau korrekt wiedergegeben wird. Die Größe der berechneten Aggregate geht bis hin zu Hexameren, die aus je sechs Anionen und Kationen zusammengesetzt sind.

Alle Zielgrößen werden für voll geometrieoptimierte Strukturen der jeweiligen Aggregate auf dem gleichen theoretischen Level wie die Geometrieoptimierung selbst bestimmt. Das Vorliegen einer Minimumstruktur wird durch Abwesenheit jeglicher negativer Schwingungsfrequenzen bestätigt. Bei der Berechnung der Bindungsenergie ist eine Korrektur des Basissatzsuperpositionsfehlers unerlässlich. Dazu wird die Counterpoise–Prozedur genutzt.[188] Die Counterpoise-korrigierte Energie E^{CP} eines IL–Aggregates $([C][A])_n$ erhält man dann wie folgt:

$$\Delta_{n,C^+} = E^n_{C^+} - E^1_{C^+} \tag{4.50}$$

$$\Delta_{n,A^-} = E^n_{A^-} - E^1_{A^-} \tag{4.51}$$

$$\text{BSSE} = \sum_{i=1}^{n} \Delta_{n,C^+} + \sum_{j=1}^{n} \Delta_{n,A^-} \tag{4.52}$$

$$E^{CP} = E^n - \text{BSSE} \tag{4.53}$$

Dabei ist E^n die berechnete Gesamtenergie des Clusters. Der Basissatzsuperpositionsfehler BSSE ist die Summe der Energiekorrekturen Δ_{n,C^+} und Δ_{n,A^-} für Kation und Anion, die in einem Cluster der Größe n jeweils n–mal anzuwenden sind. Die Energiekorrekturen ihrerseits sind die Differenz zwischen der Energie des Kations oder Anions in der Clustergeometrie ($E^n_{C^+}$, $E^n_{A^-}$) und der Energie des Kations oder Anions in ihrer jeweiligen Monomergeometrie ($E^1_{C^+}$, $E^1_{A^-}$). Die Bindungsenergie pro Ion $E_{bin,ion}$ bzw. pro Ionenpaar $E_{bin,IP}$ erhält man durch n–fache Subtraktion der Monomerenergien von Kation und Anion und anschließende Division durch deren Zahl.

$$E_{bin,ion} = \frac{E^{CP} - n\left(E^1_{C^+} + E^1_{A^-}\right)}{2n} \tag{4.54}$$

$$E_{bin,IP} = \frac{E^{CP} - n\left(E^1_{C^+} + E^1_{A^-}\right)}{n} \tag{4.55}$$

Die Berechnung der Schwingungsfrequenzen erfolgt in harmonischer Näherung. Anschließend werden diese mit den üblichen Korrekturfaktoren von 0.89 für RHF/3-21G bzw. 0.96 für B3LYP/6-31+G* skaliert. Es sei darauf verwiesen, dass diese Faktoren nur für intramolekulare Schwingungsfrequenzen definiert sind, sie werden hier jedoch auch für intermolekulare Frequenzen angewendet. Die für IL–Cluster berechneten chemischen Verschiebungen $\delta\,^1H$ werden gegen den Wert von 32.06 ppm für TMS referenziert.

Die letzte Zielgröße in der zuvor genannten Aufzählung, der Beitrag von H–Brücken zur Bindungsenergie der IL–Aggregate, wird mit einer NBO–Analyse gewonnen.[189] Mithilfe des Konzepts der natürlichen Bindungsorbitale (NBOs) kann eine Wasserstoffbrücke als eine intermolekulare Zwei–Elektronen Donor–Akzeptor–Wechselwirkung aufgefasst werden.[62] Dabei kommt es zu einer Delokalisierung der Elektronendichte aus dem Orbital des freien Elektronenpaars der Lewis–Base in das unbesetzte antibindende Orbital der Lewis–Säure.



$$|B \cdots H\text{—}A \quad \rightleftarrows \quad B\text{—}H^{+} \cdots |A^{-} \tag{4.56}$$



$$n_B \quad \longrightarrow \quad \sigma^{*}_{AH} \tag{4.57}$$

Diese intermolekulare Delokalisierung ist mit einem partiellen Ladungstransfer von der Lewis–Base zur Lewis–Säure verbunden. Wie im folgenden Energieniveauschema skizziert, führt diese Orbitalüberlappung zu einem Energiegewinn.

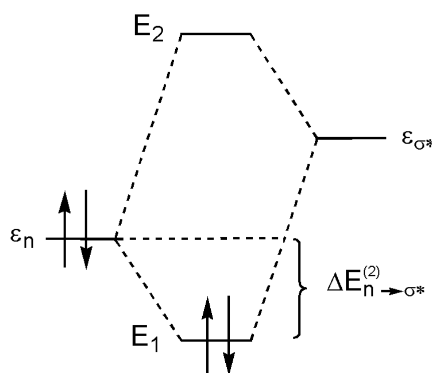


Abbildung 4.6.: Energieniveauschema für die Donor–Akzeptor–Wechselwirkung einer H–Brücke

Diese Stabilisierungsenergie kann folgendermaßen ausgedrückt werden.[190]

$$\Delta E^{(2)}_{n \rightarrow \sigma^*} \cong -2 \cdot \frac{\langle n|\hat{F}|\sigma^*\rangle^2}{\epsilon_{\sigma^*} - \epsilon_n} \tag{4.58}$$

Im Sinne der Störungstheorie entspricht diese Stabilisierungsenergie einer Korrektur zweiter Ordnung. $\hat{F}$ bezeichnet den Fock–Operator für ein Elektron, $n\sigma^*$ das Element der Dichtematrix und der Nenner entspricht der Energiedifferenz der beiden natürlichen Bindungsorbitale σ^* und n. Der Vorfaktor 2 berücksichtigt die beiden Elektronen im n–Orbital. Die Stabilisierungsenergie $\Delta E^{(2)}_{n \rightarrow \sigma^*}$ wird im NBO–Konzept als entscheidender Beitrag zur Ausbildung von H–Brücken aufgefasst, da intermolekulare Delokalisierung von Ladungen den jeweiligen Lewis–basischen bzw. Lewis–sauren Charakter stärkt. Sie ist mit der kooperativen Stärkung und Verkürzung von H–Brücken in Clustern verknüpft und kann als der Beitrag von H–Brücken zur Bindungsenergie interpretiert werden. Wenn die Lewis–Base und -Säure wie in ILs ionischer Natur sind, wird die Delokalisierung zusätzlich gefördert, man spricht von „charge–assisted H–bonds“. Anionischer Charakter der Lewis–Base vergrößert deren mittleren Orbitalradius und führt zu einer Erhöhung der Energie des n–Orbitals in Abbildung 4.6, während gleichzeitig kationischer Charakter der Lewis–Säure deren Polarität erhöht und die zugehörige Energie ϵ_{σ^*} absenkt. In diesem Sinne unterstützen also Nettoladungen auf den beteiligten Spezies die Bildung einer Wasserstoffbrücke.

5. Anion–Kation–Wechselwirkungen in ILs mit Imidazolium–Kationen

5.1. Charakterisierung der Wechselwirkung durch Ferninfrarotspektroskopie

In einem ersten Schritt soll zunächst ergründet werden, inwiefern sich die Wechselwirkungen zwischen dem Kation und dem Anion einer ionischen Flüssigkeit, v.a. im Hinblick auf Wasserstoffbrücken, in den Schwingungsspektren im fernen Infrarot abbilden. Dazu werden ILs gewählt, die sich zum einen hinsichtlich ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften signifikant unterscheiden, zum anderen aber entweder über das gleiche Kation oder das gleiche Anion verfügen. So wird eine Vergleichbarkeit der untersuchten Substanzen gewährleistet. In vorangegangenen Arbeiten [191, 192] konnte gezeigt werden, dass beim Lösen geringer Mengen Wasser in verschiedenen ILs die Wassermoleküle bevorzugt mit dem Anion der jeweiligen Flüssigkeit wechselwirken. Die Stärke dieser Wechselwirkung war bei den untersuchten Systemen sehr unterschiedlich. Daher soll auch für die hier vorgestellten Ergebnisse zunächst auf die vier ionischen Flüssigkeiten $[C_2mim][NTf_2]$, $[C_2mim][EtSO_4]$, $[C_2mim][N(CN)_2]$ sowie $[C_2mim][SCN]$ zurückgegriffen werden. Mit dem 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kation liegt also stets das gleiche vor, es ist auch das bedeutendste in der Familie der imidazoliumbasierten ILs. $[C_2mim][NTf_2]$ wurde gewählt, da es eine der wenigen mit Wasser nicht mischbaren ILs ist, das Anion ist überdies eines der in der Literatur am häufigsten untersuchten. $[C_2mim][EtSO_4]$ ist eine der ersten ILs, die auch großtechnisch in bedeutenden Mengen hergestellt wurden, während sich $[C_2mim][N(CN)_2]$ u.a. durch seine besonders geringe Viskosität auszeichnet. Details zu den Eigenschaften der ILs enthalten die Tabellen A.2 und A.3 in Anhang A.2.

Alle ionischen Flüssigkeiten werden nach der in Kapitel 4.5. vorgestellten Methodik als reine Substanzen im fernen Infrarot vermessen. Dies geschieht hier für verschiedene Temperaturen im Bereich zwischen 0 °C und 70 °C. Die bei 0 °C resultierenden Spektren sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Man erkennt im Bereich zwischen 30 und 300 cm^{-1} sofort deutliche Unterschiede, die nur von den Anionen herrühren können, da das Kation stets identisch ist. Diese Unterschiede können zweierlei Ursprungs sein: Zum einen treten verschiedene schwache *intra*molekulare Schwingungen der Anionen auf, zum anderen zeigen sich in diesem Frequenzbereich *inter*molekulare Wechselwirkungen zwischen Kation und Anion in der Flüssigkeit, z.B. Schwingungen von Wasserstoffbrücken.

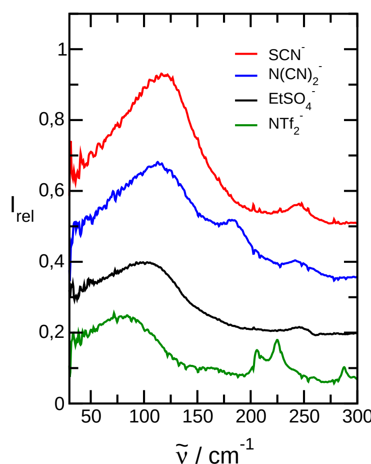
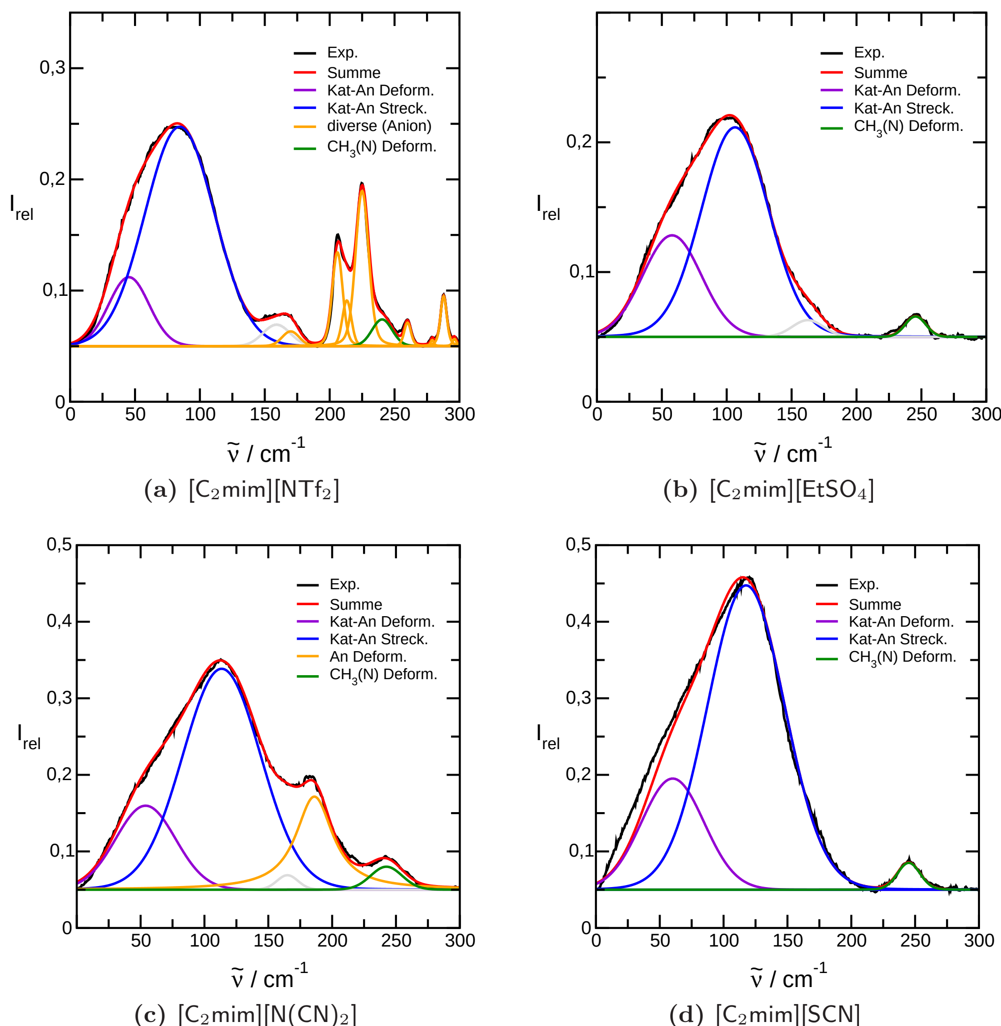


Abbildung 5.1.: FTIR-Spektren im fernen Infrarot der ILs [C_2mim][NTf_2], [C_2mim][$EtSO_4$], [C_2mim][$N(CN)_2$] und [C_2mim][SCN] bei 273 K.

Für eine eingehende Untersuchung werden alle Spektren im nächsten Schritt gemäß der in Kapitel 4.6. beschriebenen Prozedur numerisch in Einzelbeiträge entfaltet. Abbildung 5.2 veranschaulicht deren Ergebnis. Es sei hier noch einmal darauf hingewiesen, dass dieses auf einem rein mathematischen Verfahren basiert. Um eine physikalisch-chemisch vernünftige Interpretation experimenteller Spektren zu erlauben, müssen für Anzahl wie auch Form der anzupassenden Banden sinnvolle Voreinstellungen gewählt werden. Um den in Abb. 5.2 dargestellten Einzelbeiträgen konkrete Schwingungen zuordnen zu können, sind weitere Informationen unerlässlich.

Um die nun folgende Interpretation zu stützen, werden mit dem Programmpaket Gaussian 03 [186] ab-initio-Berechnungen von Schwingungsfrequenzen verschieden großer Aggregate ([C_2mim][A])$_x$ jeder ionischen Flüssigkeit durchgeführt. Dabei kennzeichnet x die Anzahl der Ionenpaare (jeweils ein Kation und ein Anion) in der Struktur und A^- das jeweilige Anion. Diesem Vorgehen liegt die Annahme zugrunde, dass die reale Flüssigkeitsstruktur durch sukzessive größere Aggregate angenähert wird, während einzelne Ionenpaare diese nicht adäquat beschreiben können. In größeren Clustern sind die C(2)—H- bzw. C(4,5)—H–Atome in verschieden starke H-Brücken eingebunden, woraus sich als Konsequenz unterschiedliche intermolekulare Schwingungsfrequenzen sowie Intensitäten ergeben. Aufgrund der Größe der Strukturen erfolgen die Berechnungen auf Hartree-Fock-Niveau (RHF) mit einem 3-21G-Basissatz. Größere Strukturen werden generiert, indem der nächstkleineren jeweils ein Ionenpaar hinzugefügt wird. Die Vorgehensweise entspricht der im Abschnitt 4.7. beschriebenen.



(a) [C_2mim][NTf_2] **(b)** [C_2mim][$EtSO_4$]

(c) [C_2mim][$N(CN)_2$] **(d)** [C_2mim][SCN]

Abbildung 5.2.: Numerisch entfaltete Ferninfrarotspektren der vier untersuchten ILs.

In Abb. 5.3 sind beispielhaft für [C_2mim][$N(CN)_2$] die berechneten Schwingungsfrequenzen diverser Cluster dem experimentellen Schwingungsspektrum gegenübergestellt. Die im Experiment gefundenen charakteristischen Banden werden durch die berechneten Schwingungsmoden ausgezeichnet wiedergegeben. Dies ist auch bei den anderen drei ILs der Fall. Die Annahme, die Flüssigkeitsstruktur durch größere Strukturen anstelle von Ionenpaaren zu beschreiben, ist demnach gerechtfertigt.

Mit den nun vorliegenden Informationen können die Einzelbeiträge in den Spektren aus Abb. 5.2 identifiziert und zugeordnet werden. Sie lassen sich zunächst grob in zwei Bereiche gliedern: Oberhalb von 150 cm^{-1} sind schwache intramolekulare Schwingungen von Kationen und Anionen zu finden, wohingegen unterhalb dieser Wellenzahl ausschließlich Beiträge von intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Ionen auftreten. Am Beispiel [C_2mim][$N(CN)_2$] sind die Schwin-

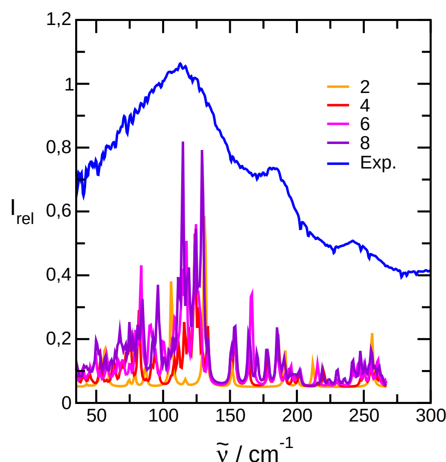


Abbildung 5.3.: Gemessenes FIR-Spektrum von $[C_2mim][N(CN)_2]$ bei 273 K und ab initio berechnete Frequenzen von IL–Aggregaten $([C_2mim][N(CN)_2])_x$ mit x = 2,4,6,8 im Vergleich.

gungen visualisiert, die zu den Banden im experimentellen Spektrum beitragen (Abbildung 5.4).

Zunächst werden die intramolekularen Beiträge näher diskutiert. Die Bande zwischen 240 und 250 cm^{-1} kann der out–of–plane–Deformationsschwingung der CH_3-(N)-Methylgruppe im Imidazoliumkation $[C_2mim]^+$ zugeordnet werden. Daher findet man diesen Beitrag bei allen ILs wieder (grün in Abb. 5.2). Ansatzweise ist er bereits in Abb. 5.1 erkennbar. Das gewinkelte Dicyanamid-Anion weist eine markante Deformationsschwingung bei etwa 180 cm^{-1} auf, die folglich auch nur in Abb. 5.2(c) orange markiert zu sehen ist. Das NTf_2^-–Anion ist komplexer aufgebaut als die anderen, im Spektrum (Abb. 5.2(a)) tritt eine Reihe intramolekularer Beiträge auf, von denen die markante Doppelbande zwischen 200 cm^{-1} und 230 cm^{-1} Kippschwingungen der O=S=O-Gruppen geschuldet ist. Auf die anderen intramolekularen Beiträge soll hier nicht näher eingegangen werden. Das $EtSO_4^-$-Anion wie auch das SCN^--Anion weisen im hier dargestellten Bereich unterhalb von 300 cm^{-1} keinerlei signifikante Moden auf.

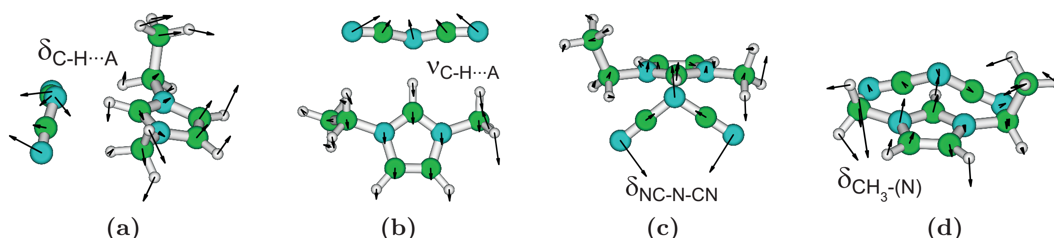


Abbildung 5.4.: Berechnete niedrigfrequente Schwingungsmoden eines $[C_2mim][N(CN)_2]$–Ionenpaars, gebunden über C(2)—H. (a) Kation–Anion–Deformationsschwingung, (b) Kation–Anion–Streckschwingung, (c) Anion–Deformationsschwingung und (d) CH_3—(N)–Deformationsschwingung des Kations.

Interessante Erkenntnisse verspricht ein Blick auf die Region unterhalb von 150 cm^{-1}. Bei den berechneten Moden der Cluster in Abb. 5.3 tauchen hier ausschließlich intermolekulare Schwingungen von Wasserstoffbrücken $^{+}CH \cdots A^{-}$ auf. Hierbei kann die Bindung sowohl über C(2)—H als auch über C(4,5)—H am Imidazoliumring erfolgen. Die Struktur der experimentellen Spektren ist in diesem Bereich unspezifischer, die Banden wesentlich breiter als diejenigen der zuvor diskutierten intramolekularen Beiträge. Diese Bandenform ist ein erster Hinweis auf schwache, intermolekulare Wechselwirkungen. Die Entfaltung liefert bei allen ILs zwei Beiträge. Die höherfrequente, intensivere Bande kann mit Hilfe der berechneten Frequenzen Streckschwingungen der H–Brücken zwischen Kation und Anion zugeordnet werden, die kleinere, niedrigfrequente dementsprechend den zugehörigen Deformationsschwingungen. Diese sind in Abbildung 5.5 schematisch dargestellt.

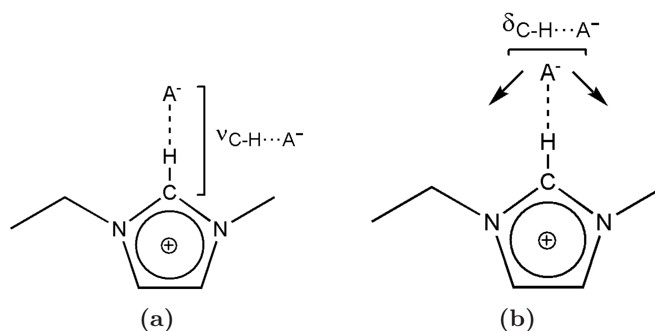


Abbildung 5.5.: (a) Streckschwingungen und (b) Deformationsschwingungen (rechts) von Wasserstoffbrücken an der C(2)—H–Position in einem $[C_2mim]^{+}$–Kation.

Ein Blick auf Abb. 5.1 offenbart signifikante Unterschiede in diesem Bereich der Spektren. In der Reihenfolge NTf_2^-, $EtSO_4^-$, $N(CN)_2^-$, SCN^- werden die Maxima der Streckschwingungsbande zu größeren Wellenzahlen hin verschoben, gleichzeitig nimmt auch die Intensität derselben merklich zu. Man beobachtet einen gewissen Trend, der vermuten lässt, dass die Wechselwirkung zwischen Kationen und Anionen in dieser Reihe sukzessive stärker wird. Dieses Verhalten ist mit dem Modell des harmonischen Oszillators erklärbar. Nimmt die Stärke der H–Brücke zwischen Kation und Anion zu, so bedeutet dies einerseits eine Verkürzung derselben, andererseits die Aufweitung der kovalenten C—H–Bindung. Die nunmehr geringere Kraftkonstante der C—H–Bindung führt zu kleineren Wellenzahlen für diese im mittleren Infrarotbereich auftauchende Schwingung. In früheren Arbeiten[193, 111] konnte dieses Verhalten bereits gezeigt werden. Die hier untersuchten ILs wurden nicht nur im fernen Infrarot, sondern auch im mittleren IR (MIR), dem Bereich der C—H–Streckschwingungen vermessen, welcher in Abbildung 5.6 veranschaulicht wird. In der Tat nehmen beginnend bei NTf_2^- bis hin zum SCN^- die Wellenzahlen für die in H–Brücken involvierten C—H–Streckschwingungen am Imidazoliumring ab. [1]

[1] Im Allgemeinen wird bei diesem Verhalten von „Rotverschiebung“ gesprochen. Dieser Begriff ist nur zulässig, wenn es sich um eine Wellenzahländerung handelt, die relativ zu der Wellenzahl des nicht wechselwirkenden

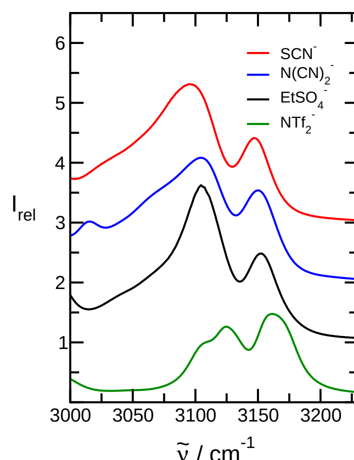


Abbildung 5.6.: FTIR-Spektren im mittleren Infrarot (C—H–Streckschwingungsbereich) der ILs [C_2mim][NTf_2], [C_2mim][$EtSO_4$], [C_2mim][$N(CN)_2$] und [C_2mim][SCN] bei 273 K.

Für die Wasserstoffbrücken selbst erwartet man genau das umgekehrte Verhalten: Nimmt deren Stärke zu, verkürzt sich die intermolekulare Bindung und die zugehörige Kraftkonstante wird größer. Je stärker also die H–Brücke, desto größer die zugehörige Wellenzahl und auch Intensität der Schwingungsbande. Genau dieses Verhalten geben die niedrigfrequenten Schwingungsspektren in Abb. 5.1 wieder. In der Reihenfolge NTf_2^-, $EtSO_4^-$, $N(CN)_2^-$, SCN^- nehmen Intensität und Wellenzahl zu. Die Werte für die Bandenmaxima sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.
Ausgehend von Gleichung 4.9 für den harmonischen Oszillator muss jedoch beachtet werden, dass die Wellenzahl der Schwingung nicht allein von der Kraftkonstanten abhängt, sondern ebenso entscheidend von der reduzierten Masse der beteiligten Spezies. Da an der intermolekularen Schwingung Kation wie Anion beteiligt sind und die Masse der Anionen für die hier betrachteten ILs deutlich variiert, kann noch nicht ausgeschlossen werden, dass es sich beim oben geschilderten Phänomen nicht um einen einfachen Masseneffekt handelt. In der Tat nimmt mit zunehmender Masse des Anions der IL die Schwingungsfrequenz ab, wie in Gleichung 4.9 zu erwarten. Aus den ab-initio-Rechnungen geht bereits hervor, dass die Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen in erster Linie durch abnehmende Kraftkonstanten verursacht wird, weniger durch zunehmende Massen. Das schwere NTf_2^-–Anion ist nur teilweise an der intermolekularen Schwingung der H–Brücke beteiligt, so dass für diese nicht dessen Gesamtmasse in der reduzierten Masse berücksichtigt werden muss. Dieser Befund ist zunächst jedoch nur rein qualitativ und damit unbefriedigend.

Aus diesem Grund sollen nun weitere Argumente angeführt werden, die einen Masseneffekt als Erklärung für das diskutierte Verhalten ausschließen. Seit mehreren Jahrzehnten ist bekannt,

Systems erfolgt. Im fernen Infrarot ist diese Formulierung nicht statthaft, da hier die Stärke der H–Brücke in jeder IL direkt abgebildet wird und es kein entsprechendes Bezugssystem gibt. Analoges gilt für „Blauverschiebung“

dass zwischen den O—H–Streckschwingungen verschiedener wasserstoffbrückenbildender Moleküle und der Energie der jeweiligen H–Brücke ein direkter Zusammenhang besteht.[194, 195] Für die hier ermittelten intermolekularen Schwingungsfrequenzen und die zugehörigen Wechselwirkungsenergien ionischer Flüssigkeiten soll ein ähnlicher Zusammenhang untersucht werden.
Es wurde bereits festgestellt, dass die berechneten IL–Cluster das experimentelle Spektrum der Flüssigkeit gut wiedergeben. Die für diese Spezies gemäß Gleichung 4.54 berechneten mittleren Bindungsenergien können demnach zu den intermolekularen Schwingungsfrequenzen in Relation gesetzt werden. Dazu werden zuvor die berechneten Gesamtenergien E_{RHF} um den Basissatzsuperpositionsfehler gemäß der Counterpoise-Prozedur [188] korrigiert. Die verwendeten Angaben sind in Tabelle 5.1 zu finden.

Spezies	E_{RHF} Hartree	E_{RHF}^{CP} Hartree	E_{bin} pro Ion kJ/mol	$\tilde{\nu}_{max}$ cm^{-1}
$([C_2mim][SCN])_6$	-4967.925731550	-4967.922445339	-217.34	117.6
$([C_2mim][N(CN)_2])_6$	-3469.921367370	-3469.826269711	-205.40	113.5
$([C_2mim][EtSO_4])_6$	-6671.972255055	-6671.630734454	-194.05	106.4
$([C_2mim][NTf_2])_6$	-12911.662250800	-12911.379824060	-168.29	83.5
C_2mim^+	-340.414132021			
SCN^-	-487.407464350			
$N(CN)_2^-$	-237.733852763			
$EtSO_4^-$	-771.376576845			
NTf_2^-	-1811.354312030			

Tabelle 5.1.: Ab initio berechnete Energien E_{RHF}, Energien mit Counterpoise-Korrektur E_{RHF}^{CP} sowie mittlere Bindungsenergien pro Ion E_{bin} für IL–Hexamere. Aufgeführt sind außerdem E_{RHF} für die Einzelionen sowie die experimentellen intermolekularen Schwingungsfrequenzen.

In der Abbildung 5.7 werden die für IL–Hexamere (bestehend aus je sechs Kationen und Anionen) berechneten mittleren Bindungsenergien pro Ion gegen die gemessenen intermolekularen Frequenzen $\tilde{\nu}_{max}$ aufgetragen. Genauer ausgedrückt handelt es sich bei den Werten der letzten Spalte von Tabelle 5.1 um die Wellenzahl des Maximums der Bande, welche die Streckschwingung der H–Brücken repräsentiert. Diese ist durch die Entfaltung am zuverlässigsten zu bestimmen. Die zwischen beiden Größen erhaltene Relation zeigt auf, dass eine wachsende Wechselwirkungsenergie direkt mit größeren Frequenzen für die intermolekularen Banden verknüpft ist. Offenbar beschreiben letztere wirklich die Kräfte zwischen Kation und Anion der IL. [2]

[2]Trägt man die Bindungsenergien von Aggregaten anderer Größe, z.B. Tetrameren auf, so erhält man prinzipiell eine Relation, die zur hier gezeigten entlang der Ordinatenachse parallel verschoben ist, jedoch die gleiche Schlussfolgerung zulässt.

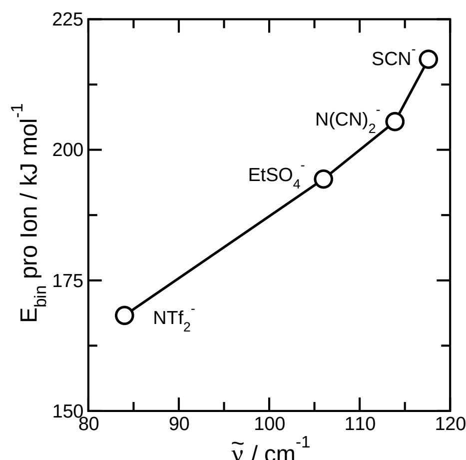


Abbildung 5.7.: Berechnete mittlere Bindungenergie pro Ion E_{bin} der jeweiligen IL–Hexamere, aufgetragen gegen die Wellenzahlen der Streckschwingung der intermolekularen H–Brücke in derselben IL.

Für diese Aussage kann ein weiterer Beleg gefunden werden. Wie eingangs dieses Kapitels bereits erwähnt, wurde in einer vorangegangenen Studie[191, 192] der molekulare Zustand von Wasser in verschiedenen ILs näher untersucht. Hierzu wurden binäre IL/Wasser–Mischungen mit allen in diesem Kapitel inspizierten ILs und geringen Mengen H_2O bzw. D_2O hergestellt. Die Wasserkonzentration war dabei so gering, dass in den Mischungen keine Wassercluster auftraten, sondern die Wassermoleküle ausschließlich mit den Ionen der jeweiligen IL in Wechselwirkung treten konnten. Die gegen die reine IL als Hintergrund gemessenen Infrarotspektren des Wassers wiesen in der Reihenfolge beginnend bei [C_2mim][NTf_2] über [C_2mim][$EtSO_4$], [C_2mim][$N(CN)_2$] bis hin zu [C_2mim][SCN] eine deutliche Rotverschiebung des OH/OD–Streckschwingungsbereiches im mittleren Infrarot auf. Diese Rotverschiebung ist ein Zeichen für eine in dieser Reihenfolge stärker werdende Interaktion zwischen Wasser und Ionen durch Wasserstoffbrücken.

Bemerkenswert ist nun, dass die beobachtete Reihenfolge mit der in Abb. 5.6 für die C—H–Streckschwingungen am Imidazoliumring gezeigten identisch ist. Ferner konnte gezeigt werden,

IL	$\tilde{\nu}_1(H_2O)$ cm^{-1}	$\tilde{\nu}_3(H_2O)$ cm^{-1}	$(\tilde{\nu}_1+\tilde{\nu}_3)/2$ cm^{-1}	$\tilde{\nu}_{inter}$ cm^{-1}
[C_2mim][NTf_2]	3561	3638	3600	83.5
[C_2mim][$EtSO_4$]	3468	3540	3504	106.4
[C_2mim][$N(CN)_2$]	3441	3509	3475	113.5
[C_2mim][SCN]	3419	3488	3454	117.6

Tabelle 5.2.: In imidazoliumbasierten ILs gemessene intramolekulare OH–Streckschwingungsfrequenzen von Wasser aus [192], deren Mittelwerte sowie im FIR gemessene intermolekulare Schwingungsfrequenzen dieser ILs.

dass das Wasser in den betrachteten Mischungen ausschließlich mit dem Anion über H–Brücken verknüpft ist. Die intramolekularen Streckschwingungen von H_2O oder D_2O eignen sich demnach hervorragend als Sonden für die Stärke dieser H–Brücken in ILs. Das führt zu folgender Überlegung: Wenn die hier gefundenen *inter*molekularen Schwingungsfrequenzen ebenso ein Maß für die Wechselwirkungsstärke in ionischen Flüssigkeiten sein sollen wie die *intra*molekularen Schwingungsfrequenzen des Wassers, so sollten sich beide Werte miteinander korrelieren lassen. In der Tat erhält man einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen intra- und intermolekularen Schwingungsfrequenzen, wie ihn Abbildung 5.8 wiedergibt. Der Einfachheit halber wird für die intramolekularen Beiträge von H_2O der Mittelwert aus asymmetrischer (ν_3) und symmetrischer (ν_1) Streckschwingung eingesetzt. Die zugehörigen Werte enthält Tabelle 5.2.

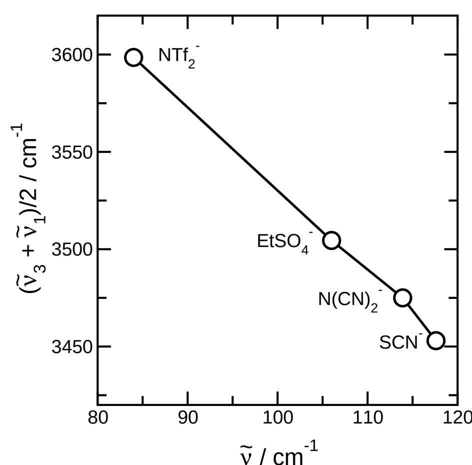


Abbildung 5.8.: Relation zwischen dem Mittelwert der Wellenzahlen der intramolekularen OH–Streckschwingungen des Wassers in vier ILs und den intermolekularen Streckschwingungen zwischen IL–Kation und -Anion.

Intramolekulare wie intermolekulare Schwingungsbanden weisen also die gleiche Abhängigkeit vom Anion auf. Die intramolekularen OH–Schwingungsfrequenzen sind ihrerseits aber von der Masse des Anions völlig unbeeinflusst. Der gefundene Zusammenhang stützt somit die These, dass es sich bei der Frequenzverschiebung im fernen Infrarot nicht um einen einfachen Masseneffekt handelt. Vielmehr spiegelt sich darin die Wechselwirkung zwischen Kation und Anion wider.

An diesem Punkt lässt sich Folgendes festhalten: In den Ferninfrarotspektren reiner imidazoliumbasierter ionischer Flüssigkeiten repräsentieren die Banden unterhalb von 150 cm^{-1} die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Kation und Anion der IL. Sie ändern sowohl ihre Frequenzlage als auch ihre Intensität mit Zunahme dieser Wechselwirkung durch Austausch des Anions. Die intermolekularen Frequenzen sind mit berechneten Bindungsenergien von IL–Clustern korrelierbar und somit ein Maß für die Stärke der Kohäsionsenergie zwischen Kation und Anion. Insgesamt dient die Ferninfrarotspektroskopie als direkte „Sonde“ für deren Messung.[196] In den nun anschließenden Untersuchungen soll dies detaillierter erforscht werden.

5.1.1. Komplementäre Informationen aus Raman- und THz–Spektren

Die Schwingungsspektroskopie eröffnet die Möglichkeit, strukturelle Daten mithilfe verschiedener Methoden zu gewinnen, deren Informationen i.d.R. komplementär zueinander sind. Neben der ausführlichen Diskussion der Ergebnisse aus der Ferninfrarotspektroskopie sollen nun Raman- und auch THz–Spektren zum Vergleich herangezogen werden. Dabei werden die Einschränkungen ebenso wie die Vorteile beider Methoden erörtert.

Die für die FIR–Messungen verwendete optische Konfiguration nutzt einen SiC–Globar als Strahlungsquelle (vgl. Tabelle 4.1), der im fernen Infrarot bei 30 cm^{-1} seine Leistungsgrenze hinsichtlich der Strahlungsintensität erreicht. Es ist daher nicht auszuschließen, dass im untersuchten Frequenzbereich schwache intermolekulare Moden aufgrund der zu kleinen Intensität der Quelle eventuell nicht detektiert werden können. Gleichzeitig sind Beiträge unterhalb von 30 cm^{-1} nicht zugänglich. Daher werden von den zuvor beschriebenen vier ILs nun zusätzlich Raman– und THz-Spektren aufgenommen. Das Ergebnis veranschaulicht die Abbildung 5.9. Zum besseren Vergleich sind noch einmal die FIR–Spektren aus Abbildung 5.1 dargestellt. Die zugänglichen Spektralbereiche sind 2–100 cm^{-1} für die THz–Spektroskopie, 70–300 cm^{-1} für die Ramanspektroskopie sowie 30–300 cm^{-1} für die FIR–Spektroskopie.[3] Insgesamt können also Spektren im Bereich 2–300 cm^{-1} (0.06 bis 9 THz) untersucht werden.

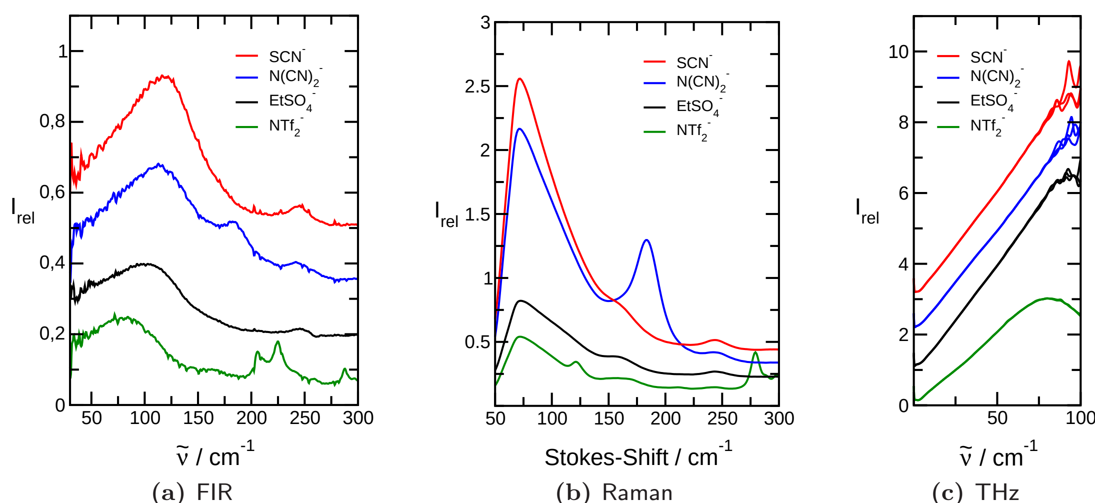


Abbildung 5.9.: FIR–Spektren, Ramanspektren und THz–Spektren von $[C_2mim][NTf_2]$, $[C_2mim][EtSO_4]$, $[C_2mim][N(CN)_2]$ und $[C_2mim][SCN]$ im Vergleich.

Wegen der unterhalb von 120 cm^{-1} dominierenden Rayleigh–Streuung werden die Raman–Spektren mithilfe von Gleichung 4.49 um diesen Störbeitrag reduziert. Die reduzierten Spektren sind in Abb. 5.10 dargestellt. Wegen der großen Polarisierbarkeit sind insbesondere einige in-

[3] Selbstverständlich sind FIR– und Ramanspektroskopie auch bei noch größeren Wellenzahlen möglich. Hier ist lediglich die obere Grenze des in den Abbildungen diskutierten Frequenzbereichs gemeint.

tramolekulare Moden im Ramanspektrum stärker ausgeprägt als im FIR–Spektrum. Am deutlichsten offenbart sich dies bei der Deformationsschwingung des $N(CN)_2^-$–Anions (blaue Kurve) bei ca. 180 cm^{-1}. Auch die out–of–plane–Deformationsschwingungen der Methyl– und Ethylseitengruppen sind gegenüber den FIR–Spektren deutlicher ausgeprägt (rechter grauer Balken in Abb. 5.10). Bei der Entfaltung der FIR–Spektren in Abb. 5.2 wurde ein Zusatzbeitrag bei ca. 160 cm^{-1} benötigt (grau dargestellt). In der Summe wird dieser im FIR durch die intermolekularen Banden überlagert. Mithilfe der Informationen aus den Ramanspektren kann dieser nun der out–of–plane–Deformationsschwingung der CH_3CH_2—(N)–Methylgruppe zugeordnet werden. In den reduzierten Ramanspektren ist dieser Beitrag bei allen ILs erkennbar (linker grauer Balken in Abb. 5.10). Leider bleibt an dieser Stelle festzuhalten, dass die Ramanspektren hinsichtlich der intermolekularen Beiträge keinen zuverlässigen Vergleich ermöglichen. In den Rohdaten überlagert die Rayleigh–Streuung diesen Bereich und die Korrektur führt u.U. zu unzulässigen Verfälschungen, die eine weitere Interpretation willkürlich erscheinen lassen.

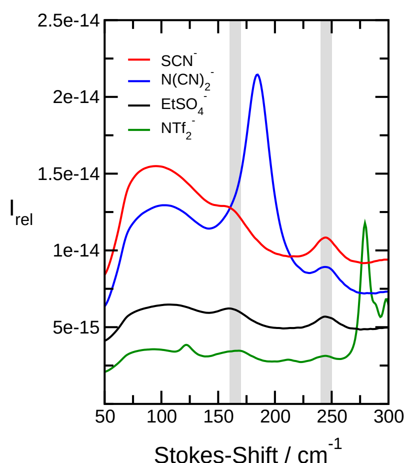


Abbildung 5.10.: Mit Gleichung 4.49 reduzierte Ramanspektren von $[C_2mim][NTf_2]$, $[C_2mim][EtSO_4]$, $[C_2mim][N(CN)_2]$ und $[C_2mim][SCN]$. Die Balken kennzeichnen charakteristische Kationenschwingungen.

Die THz–Spektroskopie eignet sich prinzipiell ausgezeichnet zur Untersuchung der intermolekularen Moden in ionischen Flüssigkeiten (vgl. Kapitel 2). Die THz–Spektren in Abb. 5.9(c) ermöglichen nun einen Blick auf die Region unterhalb von 30 cm^{-1} Daran wird deutlich, dass für die vier hier untersuchten ILs in diesem Bereich keine weiteren Moden auftauchen, die der FIR–Spektroskopie verborgen geblieben wären. In Abbildung 5.11 sind die gleichen Spektren noch einmal logarithmisch dargestellt, um ihre Struktur zu verdeutlichen. Diese ist unterhalb von 4 cm^{-1} flach, danach steigt die Intensität kontinuierlich an und fügt sich letztlich an die FIR–Spektren in Abb. 5.9(a) an. Dieser Intensitätsanstieg ist folglich ein Ausläufer der Banden, die am niedrigfrequenten Ende der FIR–Spektren abgeschnitten sind. Im Falle von $[C_2mim][NTf_2]$ korrespondiert das Intensitätsmaximum bei etwa 80 cm^{-1} ausgezeichnet mit dem aus der Ent-

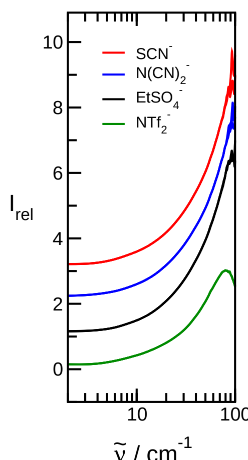


Abbildung 5.11.: THz–Spektren von [C_2mim][NTf_2], [C_2mim][$EtSO_4$], [C_2mim][$N(CN)_2$] und [C_2mim][SCN]. in logarithmischer Darstellung. Gegenüber den FIR–Spektren sind keine zusätzlichen Beiträge erkennbar.

faltung der FIR–Spektren gewonnenen Beitrag bei 83.5 cm^{-1}. Damit ist klar, dass die Methode für die Beobachtung intermolekularer Schwingungen sensitiv ist.

Der Vergleich der drei Methoden [197] lässt sich wie folgt zusammenfassen: Die Ferninfrarotspektroskopie ist geeignet zur Detektion intermolekularer Moden oberhalb von 30 cm^{-1}. Die THz–Spektroskopie bietet eine Ergänzung dazu im Bereich von 2 bis 100 cm^{-1}. Die Spektren lassen sich aneinanderfügen und zeigen die gleichen Merkmale in dem Bereich, der beiden Methoden zugänglich ist. Mit FT–Raman–Spektroskopie können die intermolekularen Moden nicht zuverlässig detektiert werden. Sie gibt jedoch die intramolekularen Schwingungen zwischen 120 und 300 cm^{-1} z.T. deutlicher wieder und kann daher wertvolle Zusatzinformationen für die Interpretation entfalteter Spektren bieten.

5.2. Auswirkungen gezielter Modifikationen am Imidazoliumring

Die im vorherigen Kapitel präsentierten Ergebnisse werfen eine Reihe von Fragen auf, die nun näher beleuchtet werden sollen. Im Hinblick auf intermolekulare Wechselwirkungen werden für die bisherige Interpretation der Spektren im fernen Infrarot in erster Linie Wasserstoffbrücken diskutiert. Nichtsdestotrotz treten in diesem Frequenzbereich auch andere Kohäsionskräfte auf. Diese sind gerade in geladenen Systemen wie ionischen Flüssigkeiten nicht zu unterschätzen. Im Einzelnen scheinen folgende Punkte noch unklar zu sein:

- Sind die Banden im fernen Infrarot ausschließlich intermolekularen Beiträgen geschuldet oder treten auch Librations- und Rotationsbewegungen der Ionen auf?

- Wie bedeutend ist der Beitrag von H–Brücken zur Kohäsionsenergie gegenüber den zweifelsohne wichtigen Coulomb–Kräften in der IL?

- Wenn H–Brücken eine maßgebliche Rolle spielen, welchen Einfluss haben sie dann auf die Struktur und die physikalischen Eigenschaften des Systems?

- Ist die Position am Imidazoliumring für die Stärke der H–Brücke von Bedeutung?

Die grundlegende Idee, um zu einer Antwort auf diese Fragen zu gelangen, besteht nun darin, zwei ionische Flüssigkeiten miteinander zu vergleichen, die aus möglichst identischen Kationen und Anionen aufgebaut sind und sich nur in der Möglichkeit zur Bildung von H–Brücken unterscheiden. Die Wahl fiel auf das zuvor bereits untersuchte 1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid ($[C_2mim][NTf_2]$) und 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid ($[C_2C_1mim][NTf_2]$). Letzteres ist an der C(2)–Position methyliert, was die Bildung einer H–Brücke an dieser Stelle ausschließt. Beide Kationen sind in Abb. 5.12 dargestellt

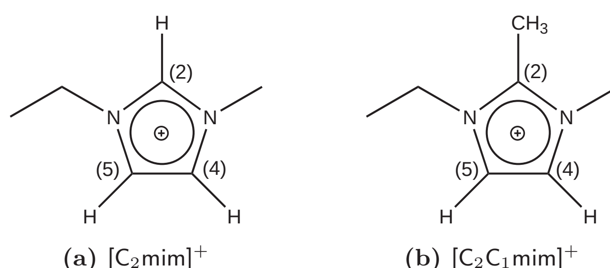


Abbildung 5.12.: Struktur der Imidazoliumkationen $[C_2mim]^+$ und $[C_2C_1mim]^+$.

Es werden von beiden ILs Spektren im mittleren wie fernen Infrarot als Funktion der Temperatur aufgenommen. Entscheidend ist dabei, inwiefern diese sich durch die fehlende Möglichkeit zur H–Brücke unterscheiden. In Abbildung 5.13 ist der Bereich der C—H–Streckschwingungen der Kationen zwischen 2800 cm^{-1} und 3400 cm^{-1} dargestellt. Es sollen nur Spektren der flüssigen Phase diskutiert werden. Daher ist der vermessene Temperaturbereich im Falle von $[C_2C_1mim]$ $[NTf_2]$ kleiner, da dieses eine höhere Schmelztemperatur als $[C_2mim][NTf_2]$ besitzt.[198] Das Temperaturintervall beträgt jeweils 10 K. Die direkt am Imidazoliumring befindlichen C(2)– bzw. C(4,5)–H–Schwingungen sind im rechten Ausschnitt vergrößert abgebildet. In einer vorangegangenen Arbeit [193] wurde für $[C_2mim][NTf_2]$ gezeigt, dass die Banden zwischen 3150 cm^{-1} und 3200 cm^{-1} den C(4,5)—H–Streckschwingungen zuzuordnen sind, während diejenigen zwischen 3070 cm^{-1} und 3150 cm^{-1} zur C(2)—H–Streckschwingung gehören. Wie alle in dieser Arbeit getroffenen Zuordnungen wurde auch jene durch ab–initio- bzw. DFT–Rechnungen gestützt. Durch den Vergleich beider ILs kann diese Interpretation nun bestätigt werden. Infolge der Methylierung verschwinden in den unteren Spektren die C(2)—H–Beiträge komplett (siehe grau unterlegter Bereich). Gleichzeitig weisen die verbliebenen C(4,5)—H–Banden gegenüber $[C_2mim][NTf_2]$ eine kleine Rotverschiebung auf. Da in der methylierten Verbindung H–Brücken nur noch von diesen beiden C—H–Bindungen ausgehen können, werden diese demnach etwas

gestärkt. Insgesamt geht aus den Spektren im mittleren Infrarot hervor, dass Wasserstoffbrücken über C(2)—H$\cdots$A$^-$ erheblich stärker als sind als jene über C(4,5)—H$\cdots$A$^-$.

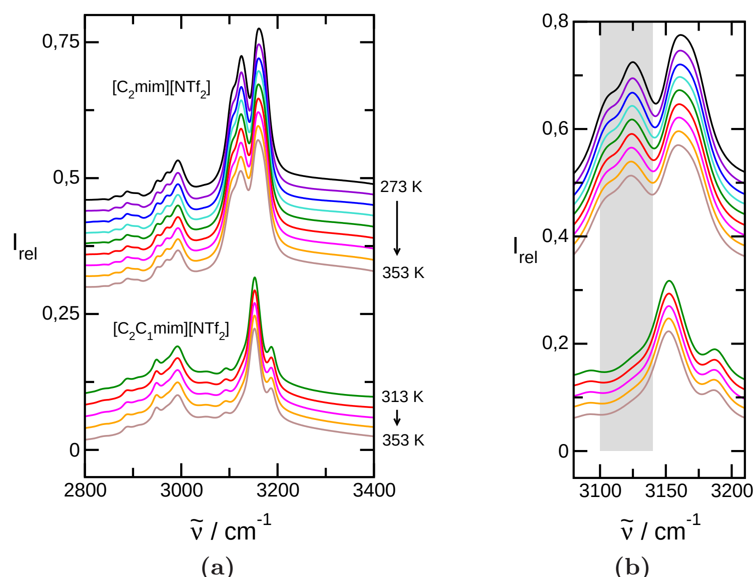


Abbildung 5.13.: FTIR–Spektren von $[C_2mim][NTf_2]$ und $[C_2C_1mim][NTf_2]$ im mittleren IR–Bereich als Funktion der Temperatur in Schritten von 10 K. (b) Ausschnitt mit den C—H–Schwingungen am Imidazoliumring.

Signifikante Unterschiede weisen auch die Ferninfrarotspektren beider ILs auf (Abb. 5.14). Für $[C_2C_1mim][NTf_2]$ erhält man im gesamten Messbereich deutlich geringere Intensitäten, obwohl die Schichtdicke der Küvette die gleiche war wie bei der nichtmethylierten IL. Der Verlust einer H–Brücke beeinflusst offenbar schon die intramolekularen Kippschwingungen des NTf_2^-–Anions merklich, enorm wird der Effekt hingegen bei den Banden unterhalb von 150 cm^{-1}, die im vorangegangenen Kapitel den intermolekularen Beiträgen zugeordnet wurden. Hier nimmt die Intensität infolge der fehlenden C(2)—H$\cdots$A$^-$–Wechselwirkung drastisch ab. Der verbleibende Beitrag weist ein Maximum bei etwas kleineren Wellenzahlen auf (79.0 cm^{-1} gegenüber 83.5 cm^{-1} bei 313 K). Dies kann so interpretiert werden, dass dieser Rest im Wesentlichen den schwächeren H–Brücken über C(4,5)—H geschuldet ist. Im Hinblick auf die Halbwertsbreite dieser Banden handelt es sich zwar um eine recht geringe Verschiebung, sie tritt jedoch konsequent bei allen Temperaturen auf.

Diese experimentellen Befunde lassen sich abermals mithilfe von berechneten Strukturen untermauern. Es werden verschiedene Ionenpaarstrukturen beider ILs mit dem B3LYP–Dichtefunktional unter Verwendung eines 6-31+G*–Basissatzes berechnet. Diese Strukturen gibt Abb. 5.15 wieder. Der Fokus liegt hierbei auf dem Unterschied in der Stärke zwischen der C(2)—H- und C(4,5)—H–Wechselwirkung. Um diesen zuverlässig zu charakterisieren, werden nicht wie im vorangegangenen Abschnitt größere Cluster berechnet, sondern Ionenpaare auf höherem Niveau. Zur Interpretation des gesamten Ferninfrarotspektrums in flüssiger Phase sind größere Strukturen

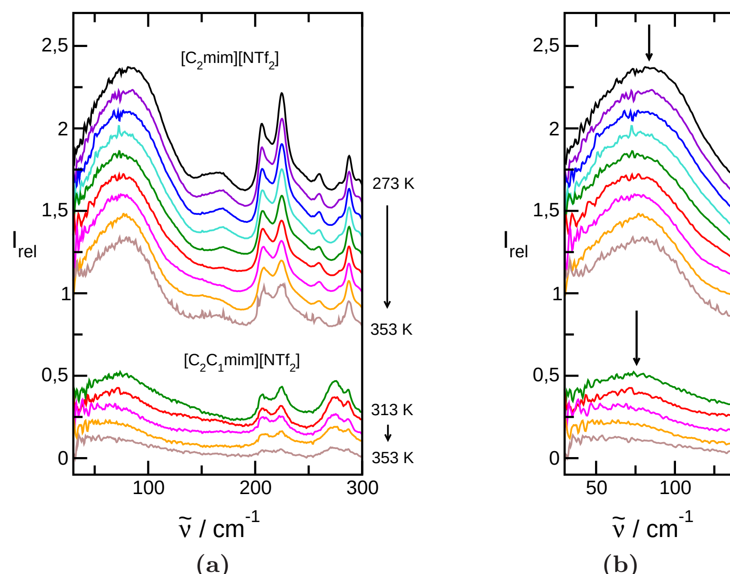


Abbildung 5.14.: FTIR–Spektren von $[C_2mim][NTf_2]$ und $[C_2C_1mim][NTf_2]$ im fernen IR–Bereich als Funktion der Temperatur in Schritten von 10 K. (b) Ausschnitt mit den intermolekularen Schwingungen, die Pfeile kennzeichnen die Rotverschiebung des Maximums.

unverzichtbar, hier nun kommt es jedoch auf kleine Unterschiede bei einer konkreten Wechselwirkung an. In den beiden möglichen Ionenpaaren für $[C_2mim][NTf_2]$ erfolgt die Wechselwirkung einmal über C(2)—H (a) und das andere Mal über C(4,5)—H (b). Bei $[C_2C_1mim][NTf_2]$ ist eine Interaktion zwischen Anion und Ring möglich (c) und natürlich auch diejenige über C(4,5)—H (d). Vergleicht man die Bindungsenergien in Tabelle 5.3, erhält man kleinere Werte für die Ionenpaarstrukturen mit H–Brücken über C(4,5)—H, was auf eine gegenüber den anderen Strukturen schwächere Wechselwirkung hindeutet. In Tabelle 5.4 sind die berechneten Schwingungsfrequenzen aufgelistet.

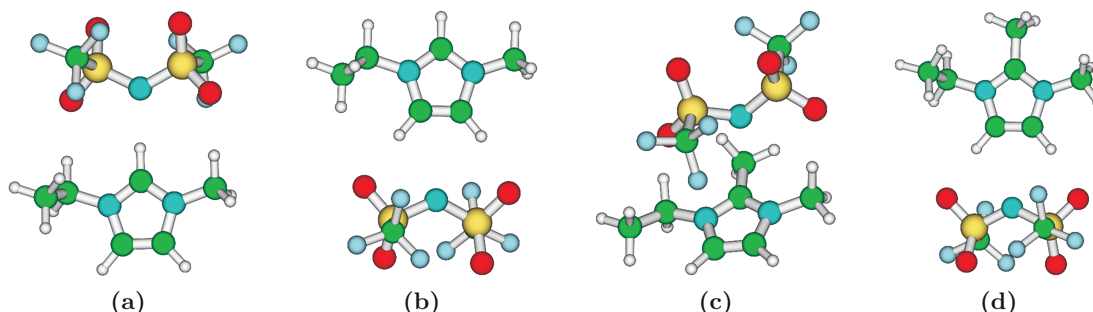


Abbildung 5.15.: Mit B3LYP/6-31+G* berechnete Ionenpaarstrukturen von $[C_2mim][NTf_2]$ und $[C_2C_1mim][NTf_2]$ mit verschiedenen Wechselwirkungsmöglichkeiten.

Spezies	Ionenpaar	Wechselwirkung über	E_{B3LYP} Hartree	E_{bin} kJ mol^{-1}
$[C_2mim][NTf_2]$	(a)	C(2)—H· · · A^-	-2171.9577446	-313.61
$[C_2mim][NTf_2]$	(b)	C(4,5)—H· · · A^-	-2171.9462537	-283.44
$[C_2C_1mim][NTf_2]$	(c)	Ring· · · A^-	-2211.2792004	-299.76
$[C_2C_1mim][NTf_2]$	(d)	C(4,5)—H· · · A^-	-2211.2696922	-274.80
$[C_2mim]^+$			-344.5548651	
$[C_2C_1mim]^+$			-383.8815957	
NTf_2^-			-1827.2834310	

Tabelle 5.3.: Mit B3LYP/6-31+G* berechnete Energien E_{B3LYP} und Bindungsenergien E_{bin} für die vier Ionenpaarstrukturen und Ionen in $[C_2mim][NTf_2]$ und $[C_2C_1mim][NTf_2]$.

Spezies	Ionenpaar	C(n)—H· · · A^- cm^{-1}	C(2)—H cm^{-1}	C(4)—H; C(5)—H cm^{-1}
$[C_2mim][NTf_2]$	(a)	120.95	3083.8	3297.4; 3315.3
$[C_2mim][NTf_2]$	(b)	98.90	3306.4	3249.8; 3228.4
$[C_2C_1mim][NTf_2]$	(c)			3307.1; 3325.6
$[C_2C_1mim][NTf_2]$	(d)	100.63		3233.7; 3252.7
$[C_2mim]^+$			3299.8	3304.9; 3316.7
$[C_2C_1mim]^+$				3300.6; 3317.5

Tabelle 5.4.: Mit B3LYP/6-31+G* berechnete Schwingungsfrequenzen im fernen wie mittleren Infrarot für die vier Ionenpaarstrukturen und Kationen in $[C_2mim][NTf_2]$ und $[C_2C_1mim][NTf_2]$

Im Ferninfrarotspektrum von $[C_2C_1mim][NTf_2]$ nimmt wie bereits erwähnt die Intensität durch das Fehlen der H–Brücke an der C(2)–Position drastisch ab. Es ist nun zu klären, ob der verbleibende Beitrag noch Anteile einer Wechselwirkung durch H–Brücken an der C(4)- bzw-C(5)–Position enthält oder anderen Ursprungs ist. Da solche im Vergleich zu Schwingungen kovalenter Bindungen schwache Interaktionen zu breiten und unspezifischen Banden führen, liefert die Entfaltung der Spektren im FIR keine Unterscheidung in dedizierte Banden für die Ringpositionen. Dies war im mittleren Infrarot anders (s.o.).[193] Wenngleich die berechneten Ionenpaare unterschiedliche Bindungsenergien aufweisen, gibt es auch eine Möglichkeit, experimentelle Befunde dafür zu erhalten. Hierfür wird eine 1:1–Mischung beider ionischer Flüssigkeiten in Bezug auf die Stoffmenge hergestellt (binäre Mischung mit Molenbruch 0.5). Von dieser Mischung werden Ferninfrarotspektren einmal gegen den Hintergrund der reinen IL 1 ($[C_2mim][NTf_2]$) und einmal gegen den Hintergrund der reinen IL 2 ($[C_2C_1mim][NTf_2]$) aufgenommen. Abbildung 5.16 zeigt das Ergebnis dieses Experiments. Wie zu erwarten, sind die Spektren der Mischung

aufgrund der gewählten Hintergründe axialsymmetrisch zur x-Achse. Beiträge mit positiven Intensitäten in einem Spektrum führen zu negativen im anderen und umgekehrt. Besonders deutlich wird dieses bei 270 cm^{-1}, wo sich die out–of–plane–Deformationsschwingung der Methylgruppe in C(2)–Position befindet. Im intermolekularen Bereich findet man positive Beiträge bei ca. 88 cm^{-1}, wenn das Hintergrundspektrum von $[C_2C_1mim][NTf_2]$ subtrahiert wird, ein Indiz dafür, dass diese in $[C_2C_1mim][NTf_2]$ schwächer sind als in $[C_2mim][NTf_2]$. Analog führt die Subtraktion des Hintergrundes von $[C_2mim][NTf_2]$ zu negativen Intensitäten um etwa 96 cm^{-1}, unterhalb von 80 cm^{-1} hingegen bleiben die Beiträge erhalten (die Intensität im Spektrum der Mischung entspricht hier etwa dessen Basislinie).

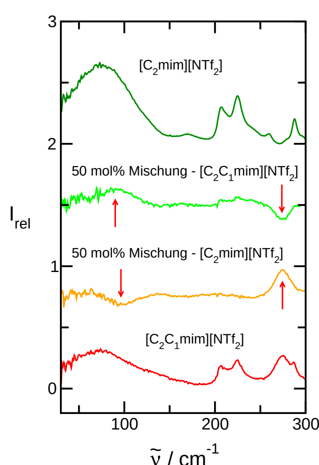


Abbildung 5.16.: Von oben nach unten: Ferninfrarotspektren von $[C_2mim][NTf_2]$, einer 50 mol%–Mischung beider ILs gegen den Hintergrund von $[C_2C_1mim][NTf_2]$, gegen den Hintergrund von $[C_2mim][NTf_2]$ sowie Ferninfrarotspektrum von $[C_2C_1mim][NTf_2]$. Die Pfeile kennzeichnen entscheidende Differenzbeiträge.

Insgesamt zeigt dieses Resultat deutlich, dass die in den Ferninfrarotspektren der bisher untersuchten ILs gefundenen Beiträge maßgeblich der Wechselwirkung durch Wasserstoffbrücken geschuldet sind. Durch Methylierung in C(2)–Position lässt sich eine davon gezielt ausschalten. Die Intensität unterhalb von 150 cm^{-1} nimmt infolgedessen dramatisch ab, es verbleiben lediglich Beiträge der schwächeren H–Brücken über C(4,5)—H bei etwas kleineren Wellenzahlen. Als Konsequenz davon erhöht sich der aus der Ladung der Ionen resultierende Coulomb–Anteil an der Wechselwirkung zwischen den Teilchen. Diese sind langreichweitig und stärker. Im Ferninfrarotspektrum von $[C_2C_1mim][NTf_2]$ äußert sich dies in der zwischen 100 und 200 cm^{-1} langsam abnehmenden Intensität.

Mit der Methylierung ersetzt man eine lokalisierte, kurzreichweitige und gerichtete Wasserstoffbrücke durch eine delokalisierte, langreichweitige, ungerichtete elektrostatische Wechselwirkung. Diese Änderung auf molekularer Ebene wird durch die makroskopischen Eigenschaften beider ILs reflektiert. In Tabelle 5.5 sind für beide aus der Literatur entnommene Schmelzpunkte

und Viskositäten angegeben. Die fehlende Wasserstoffbrücke bewirkt einen erhöhten Schmelzpunkt und eine mehr als doppelt so hohe Viskosität für [C_2C_1mim][NTf_2].

IL	T_m / °C	$\eta_{20°C}$ / mPa·s
[C_2mim][NTf_2]	-3 [198], -17 [199], -18 [200]	34 [198], 36 [201], 39 [199]
[C_2C_1mim][NTf_2]	20 [198], 27 [202, 203]	88 [198]
[C_2-3,5-dimim][NTf_2]	-3 [198]	37 [198]

Tabelle 5.5.: Schmelzpunkte T_m und dynamische Viskositäten η bei 20 °C für unterschiedlich methylierte Imidazolium–ILs aus der Literatur.

Das ist ein erstaunliches Verhalten. Normalerweise führen Wasserstoffbrückenbindungen zur Stabilisierung von molekularen Strukturen, schränken deren Beweglichkeit ein und erhöhen Schmelz- oder Siedepunkte reiner Substanzen. Man denke hier z.B. an die Anomalien des Wassers.[185, 204] Auch die Sekundärstruktur von Peptiden in unpolaren Lösungsmitteln wird durch H–Brücken bis zu hohen Temperaturen stabilisiert.[205] Die allseits bekannte Helixstruktur von DNA in wässrigen Elektrolytlösungen entsteht durch starke H–Brücken zwischen den Basenpaaren.[206] In den hier untersuchten Imidazolium–ILs hingegen ist es umgekehrt, sie werden durch eine H–Brücke offenbar „fluider“. Zieht man Schmelzpunkte und Viskositäten einer ähnlichen IL in Betracht, die die Methylgruppe am C(5)–Atom anstelle des C(2)–Atoms trägt (siehe Tab. 5.5), so stellt man fest, dass eine Methylierung in dieser Position beide Eigenschaften gegenüber [C_2mim][NTf_2] kaum verändert. Das durch Methylierung zunehmende Molekülvolumen [52] scheint in diesem Fall also nicht die Ursache für den Anstieg der Werte zu sein. Wie kann man dieses Phänomen strukturell erklären? Das in Abbildung 5.17 dargestellte Schema soll dies verdeutlichen. Eine H–Brücke in C(2)–Position stört die Ladungssymmetrie des Netzwerks aus Kationen und Anionen, sie führt zu einer Art „Defekt“. Treten diese zahlreich auf, machen sie die gesamte Flüssigkeit fluider, d.h. Schmelzpunkt u. Viskosität sinken. Ähnliches erreicht man auch, indem man die Länge der Seitenkette an einem der beiden Stickstoffatome erhöht, z.B. beim Übergang vom symmetrischen 1,3-Dimethylimidazolium–Kation zum unsymmetrischen 1-Ethyl-3-methylimidazolium–Kation.

Auch andere Arbeiten beschäftigen sich mit der Frage nach der Ursache für die erhöhten Schmelzpunkte und Viskositäten als Folge der Methylierung. Hunt diskutiert auf der Basis von ab–initio–Berechnungen von Ionenpaaren den Unterschied zwischen [C_4mim][Cl] und [C_4C_1mim][Cl] [207] und schlägt als Erklärung vor, dass die Reduktion der Wechselwirkung durch die fehlende H–Brücke von einer signifikanten Abnahme der Entropie in der methylierten Verbindung begleitet wird, da die Konfiguration des Kations weniger variabel ist. In Anlehnung daran untersuchen Kirchner et al. die Energiebarrieren für die Umwandlung verschiedener Konformere von [C_1mim][Cl] und [C_1C_1mim][Cl].[208], Diese Barrieren sind für die methylierte Verbindung deutlich größer. Sie argumentieren, dass dieser Befund in Verbindung mit der Lindemannschen Schmelzregel den höheren Schmelzpunkt erklären kann. Endo et al. führen kalorimetrische und ra-

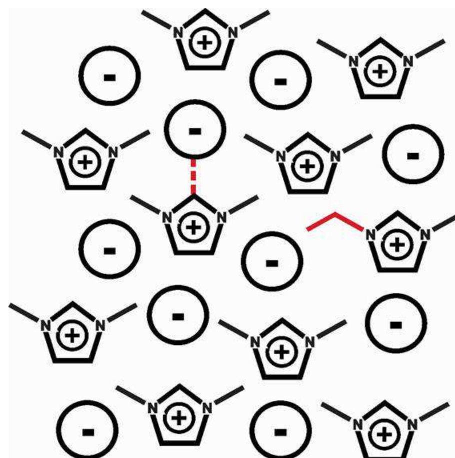


Abbildung 5.17.: Schematische Darstellung der Struktur einer Imidazolium–IL. Eine gerichtete H–Brücke in C(2)–Position führt ebenso zu Symmetriedefekten wie der Ersatz von Methylgruppen durch Ethylgruppen in N(1)–Position (rote Linien).

manspektroskopische Messungen an ILs mit $[C_4mim]^+$- und $[C_4C_1mim]^+$–Kation und verschiedenen Anionen durch.[209] Sie begründen die gefundene Schmelzpunkterhöhung damit, dass dabei die Abnahme der Entropie des Phasenübergangs $\Delta_{trans}S$ durch eine gleichzeitige Abnahme der Phasenübergangsenthalpie $\Delta_{trans}H$ überkompensiert wird. Noack et al. zeigen anhand von IR-, Raman- und NMR–Spektren verschiedener methylierter und nicht methylierter ILs auf [210], dass insbesondere die Elektronendichte an der C(2)–Position des Rings durch verschiedenste Effekte beeinflusst wird. Daher ist die Erklärung der Auswirkung auf die Eigenschaften ein schwieriges Unterfangen. Fujii et al. finden in den radialen Verteilungsfunktionen aus Röntgenstreuexperimenten und MD–Simulationen Belege für eine durch die Methylierung veränderte Nahordnung, während bei größeren Abständen kaum Unterschiede auftreten.[211] Dies stützt die in dieser Arbeit formulierte Erklärung auf der Grundlage von lokalen „Defekten“. Andere Autoren hingegen messen der fehlenden Wasserstoffbrücke keine entscheidende Bedeutung bei der Erklärung der unterschiedlichen Schmelzpunkte bei.[132, 144] Insbesondere finden Buffeteau et al.[144] in den von ihnen gemessenen Ferninfrarotspektren von $[C_4mim][NTf_2]$ und $[C_4C_1mim][NTf_2]$ nicht die hier beobachtete Intensitätsabnahme unter 100 cm^{-1}, aber sehr wohl den Shift zu kleineren Frequenzen. Es ergibt sich offenbar ein sehr komplexes Bild dieser Wechselwirkung, dessen Erläuterung weitere Experimente erfordert.

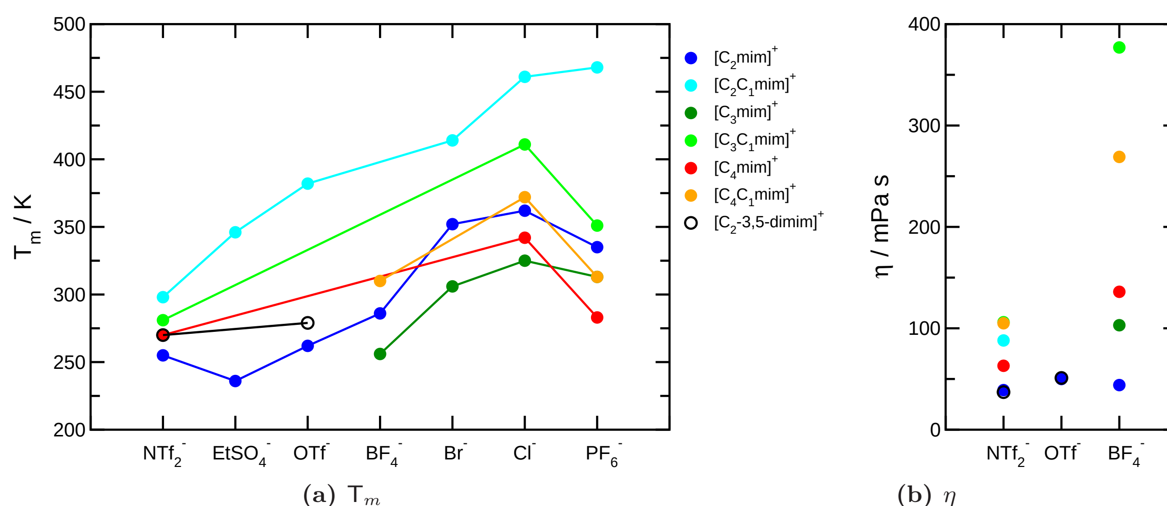
Die eingangs dieses Kapitels gestellten Fragen können dennoch nun weitestgehend beantwortet werden.[212] Die intermolekularen Beiträge im Ferninfrarotspektrum von imidazolium–basierten ILs werden in erster Linie durch Wasserstoffbrücken zwischen Kation und Anion bestimmt. Librations- oder Rotationsbewegungen der Teilchen können sicher nicht vollständig ausgeschlossen werden, spielen aber eine untergeordnete Rolle. Schaltet man die H–Brücke an der C(2)–Position durch Methylierung gezielt aus, ersetzt man eine lokale, gerichtete, kurzreichwei-

tige Wechselwirkung durch langreichweitige, ungerichtete Coulomb–Kräfte. Im FIR–Spektrum sinkt die Intensität dann drastisch, gleichzeitig erhöhen sich Schmelzpunkt und Viskosität der Verbindung. Anders als bei vielen bekannten molekularen Flüssigkeiten machen H–Brücken Imidazolium–ILs fluider, indem sie Defekte in die Symmetrie des Ladungsnetzwerks einführen. Dabei ist v.a. die H–Brücke über die C(2)–Position am Ring entscheidend, sie ist deutlich stärker als die anderen.

Gerade der letzte Punkt ist von zentraler Bedeutung für die Entwicklung neuer Kraftfelder für molekulardynamische Simulationen von ionischen Flüssigkeiten. Die Güte des Kraftfeldes ist entscheidend für jedwedes Ergebnis der Simulation. Um die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen adäquat beschreiben zu können, sollte es so parametrisiert sein, dass es möglichst viele experimentell bestimmte Eigenschaften der IL (idealerweise strukturelle, dynamische wie thermodynamische) gut reproduziert. Viele dieser Eigenschaften sind für eine große Zahl von ILs bisher leider kaum erhältlich. So konnte ein häufig für IL–Simulationen genutztes Kraftfeld nur anhand von Kristallstrukturen und Dichten der flüssigen Phase validiert werden.[91, 213, 214, 215] Die damit berechneten Diffusionskoeffizienten z.B. waren jedoch eine Größenordnung kleiner als experimentell bestimmte. Kürzlich konnte dieses Kraftfeld durch Anpassung der Lennard–Jones–Parameter verfeinert werden [92], wobei der hier diskutierte Aspekt der stärkeren H–Brücke über die C(2)–Position explizit berücksichtigt wurde. Mit diesem neuen Kraftfeld ist es gelungen, nicht nur für Dichten, sondern auch für Diffusionskoeffizienten, Verdampfungsenthalpien, Viskositäten und NMR–Korrelationszeiten von ILs ausgezeichnete Übereinstimmung mit experimentellen Werten zu erreichen. Darüber hinaus lässt sich zeigen, dass die hier vorgestellten Ferninfrarotspektren geeignet sind, die Güte von Kraftfeldern zu beurteilen, indem man sie mit FIR–Spektren vergleicht, die aus der molekulardynamischen Simulation gewonnen wurden.[216]

Das Phänomen, wonach Wasserstoffbrücken eine ionische Flüssigkeit fluider machen, ist nicht nur bei den beiden hier untersuchten ILs zu beobachten. Vergleicht man die Schmelzpunkte und dynamischen Viskositäten verschiedener Imidazolium–ILs, zeigt sich der Effekt bei einer ganzen Reihe dieser Verbindungen. Einige Literaturwerte sind in der Abbildung 5.18 wiedergegeben. Die zugehörigen Daten enthält Tabelle A.4 im Anhang A.2. Man kann feststellen, dass bei gleichem Anion und gleicher Länge der Seitenketten an den Stickstoffatomen die IL mit einer Methylgruppe in C(2)–Position stets höhere Schmelzpunkte wie auch Viskositäten aufweist. Allerdings beeinflusst auch die Zunahme des Molvolumens der Substanz diese wichtigen Eigenschaften. Die dynamische Viskosität und das Molvolumen können für eine große Zahl von ILs miteinander korreliert werden.[52] In den Paaren $[C_2C_1mim]^+/[C_3mim]^+$, $[C_3C_1mim]^+/[C_4mim]^+$ und $[C_4C_1mim]^+/[C_5mim]^+$ besitzen die beiden Kationen jeweils ähnliche Molvolumina. Dennoch zeigen die Daten für die jeweilige IL mit methyliertem Kation stets einen signifikanten Anstieg von T_m oder η. Dies kann nur auf die fehlende H–Brücke zurückgeführt werden.

Für spezifische Anwendungen ionischer Flüssigkeiten in Industrie und Technik sollen diese möglichst „maßgeschneiderte“ Eigenschaften besitzen. Die riesige Auswahl an Kationen und An-



(a) T_m (b) η

Abbildung 5.18.: Aus der Literatur entnommene Schmelzpunkte und dynamische Viskositäten bei 20 °C für diverse Imidazolium–ILs mit und ohne Methylgruppe in C(2)–Position.

ionen und deren Modifikationen machen ILs dabei zu „designer solvents“, deren Eigenschaften gezielt eingestellt werden können. Dabei sind vor allem ILs mit niedriger Viskosität und Schmelzpunkt gefragt. Es gibt verschiedene Strategien, eine solche Verbindung zu synthetisieren:

- Man nutzt schwach polare Anionen, die die Wechselwirkungsenergie zwischen Kation und Anion verringern.
- Der Imidazoliumring wird mit verschiedenen Gruppen an beiden N–Atomen asymmetrisch substituiert.
- Die Einführung einer H–Brücke durch Protonierung an der C(2)–Position führt ebenfalls zu Asymmetrie im Coulomb–Netzwerk der IL.

Der dritte Punkt ergibt sich unmittelbar aus den hier vorgestellten Ergebnissen. Um eine IL besonders fluide zu gestalten, kann es hilfreich sein, die Wechselwirkung über diese H–Brücke zusätzlich zu stärken. Kürzlich konnte gezeigt werden, dass eine Möglichkeit dazu in der Ausnutzung induktiver Effekte von Substituenten am Imidazoliumring besteht.[217] DFT–Berechnungen in Verbindung mit einer NBO–Analyse legen nahe, dass die Einführung von elektronenziehenden Substituenten in C(4)- bzw. C(5)–Position die H–Brücke in C(2)–Position stärkt. Dies äußert sich in einer zunehmenden Rotverschiebung der C(2)—H–Streckschwingungsbande, einer Aufweitung der C(2)—H–Bindung und stärker tieffeldverschobenen NMR–Shifts des entsprechenden Protons. Es wäre nun von großem Interesse, durch eine Synthese solcher Verbindungen den Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften zu klären.

5.3. Kontroverse Ansichten zu Wasserstoffbrücken in Imidazolium–ILs

Die Bedeutung von Wasserstoffbrücken für die Struktur und Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten wird trotz zahlreicher Belege in der Literatur auch in neuerer Zeit noch kontrovers diskutiert, wie am Ende von Kapitel 2 schon geschildert.

In einer neueren Arbeit legen Lassègues et al. dar, dass die Infrarotspektren imidazolium–basierter ILs erklärt werden können, ohne dazu H–Brücken heranzuziehen.[133] Sie haben für verschiedene Imidazolium–ILs mit schwach koordinierenden Anionen wie NTf_2^-, BF_4^- und PF_6^- Spektren im mittleren Infrarot vermessen und dabei auch eine Isotopensubstitution der Ringprotonen durch Deuterium vorgenommen. Sie zeigen auf, dass die C—H–Bindungen am Ring durch Fermi–Resonanz mit den Obertönen zweier spezifischer in–plane–Ringschwingungen [218] und/oder deren Kombinationsschwingungen wechselwirken, womit sich die Spektren im CH–Streckschwingungsbereich erklären lassen, ohne auf H–Brücken zurückzugreifen. Gestützt wird diese Interpretation durch DFT–Berechnungen der anharmonischen Frequenzen von Kationen in einzelnen Ionenpaaren. Aufgrund des offenkundigen Widerspruchs zu den bisher in dieser Arbeit getroffenen Aussagen sollen die eigenen Ergebnisse auf die Argumente von Lassègues et al. geprüft und kritisch hinterfragt werden.

In [133] wird u.a. angeführt, dass die CH–Schwingungen aufgrund eines globalen Effektes in der Flüssigkeit auf einen Wechsel des Anions reagieren. Den Bereich um 3120 cm^{-1}, der in dieser Arbeit wie schon zuvor [193] den in stärkere H–Brücken eingebundenen C(2)—H–Schwingungen zugeschrieben wird, führen die Autoren auf die o.g. Fermi–Resonanz zurück. Um dies zu testen, werden vier weitere ILs im mittleren Infrarot vermessen. Dabei ist das Kation stets $[C_2mim]^+$. Als Anion wurden SCN^-, $N(CN)_2^-$, $C(CN)_3^-$ sowie $B(CN)_4^-$ gewählt (siehe Abbildung 5.19). Durch die gleichbleibende funktionelle Gruppe (CN^-) wird somit in dieser Reihenfolge bei steigendem Volumen die Ladungsdichte des Anions verringert und infolgedessen die Kation–Anion–Wechselwirkung geschwächt.

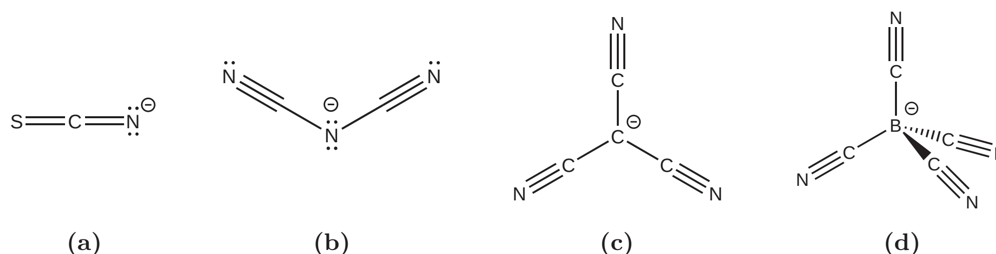


Abbildung 5.19.: Anionen der vier untersuchten ILs mit v.l.n.r. sinkender Ladungsdichte.

In Abbildung 5.20 ist links der CH–Streckschwingungsbereich abgebildet. Im rechten Teil sind die für die Fermi–Resonanz verantwortlichen in–plane–Ringschwingungen dargestellt. Letz-

tere weisen in allen ILs die gleiche Bandenform und Frequenzlage auf. Das gilt auch für die C—H-Schwingungen um 3160 cm^{-1}. Nimmt man nun eine Wechselwirkung durch Fermi–Resonanz gemäß [133] an, so sollte man dort, wo sie im Spektrum auftritt, also im Bereich zwischen 3020 und 3120 cm^{-1} (schraffiert in Abb. 5.20) bei allen ILs ähnliche Banden erwarten. Das ist offensichtlich nicht der Fall. Vielmehr beobachtet man mit kleiner werdendem Anion, also zunehmender Ladungsdichte eine Rotverschiebung durch verstärkte Kation–Anion–Wechselwirkungen. Gleichzeitig ändern sich die Intensitätsverhältnisse der beiden grau unterlegten Bereiche im linken Bild in für einen solchen Effekt charakteristischer Weise.

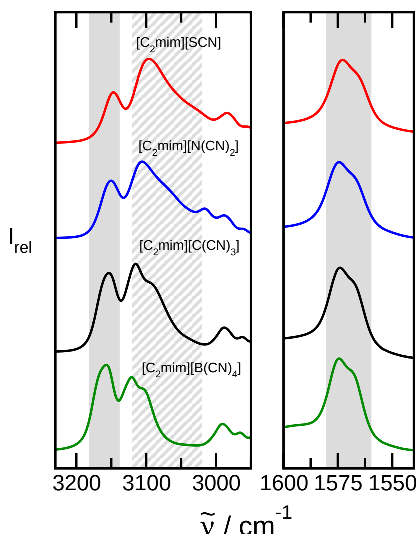


Abbildung 5.20.: FTIR–Spektren im mittleren Infrarot für vier ILs mit Anionen unterschiedlicher Ladungsdichte. Links die Region der C—H–Streckschwingungen am Imidazoliumring, rechts die in–plane–Ringschwingungen.

Die in [133] durchgeführten Berechnungen an isolierten Ionenpaaren lassen keinen Unterschied in den Schwingungsfrequenzen für C(2)—H und C(4,5)—H erwarten. In der flüssigen Phase ist das jedoch anders und dieser Effekt tritt, wie in dieser Arbeit gezeigt, bereits bei der Berechnung größerer Aggregate von ILs auf. In Abbildung 5.21 sind die berechneten Frequenzen der C—H–Streckschwingungen von Clustern ($[C_n$mim][SCN]$)_x$ mit n = 1,2,4,6 und x = 1–4 dem experimentellen Spektrum von [C_2mim][SCN] gegenübergestellt. Die Clusterintensitäten sind willkürlich gewählt, da sie sich für die diversen Aggregate um einen Faktor bis 100 unterscheiden können und so nicht darstellbar sind. Es kommt hier lediglich auf die Frequenzlage an. Man erkennt deutlich die Rotverschiebung aller berechneten C(2)—H–Beiträge. Die C(4,5)—H–Frequenzen liegen hingegen zwischen 3120 und 3200 cm^{-1}. Das gemessene Spektrum spiegelt dieses Ergebnis wider. Es kann nur durch das Auftreten von Wasserstoffbrücken erklärt werden, wobei jene über C(2)—H deutlich stärker sind.

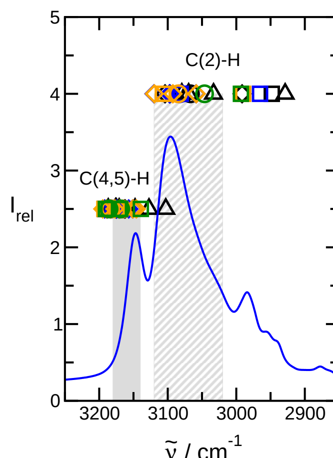


Abbildung 5.21.: Mit B3LYP/6-31+G* berechnete C—H–Streckschwingungsfrequenzen in verschiedenen Clustern ($[C_n$mim][SCN]$)_x$. mit n = 1,2,4,6 und x = 1–4. Im Vergleich dazu das experimentelle Spektrum von [C_2mim][SCN].

Ohne H–Brücken ist auch die auf Seite 46 beschriebene Korrelation zwischen Mittelinfrarot– und Ferninfrarotspektren nicht zu erklären. Letztere sind von Fermi–Resonanzen völlig unbeeinflusst. Die IR–Daten lassen sich darüber hinaus mit Informationen über die chemische Verschiebung der Ringprotonen in Einklang bringen, wie im Kapitel 7.1 dieser Arbeit noch gezeigt werden wird.

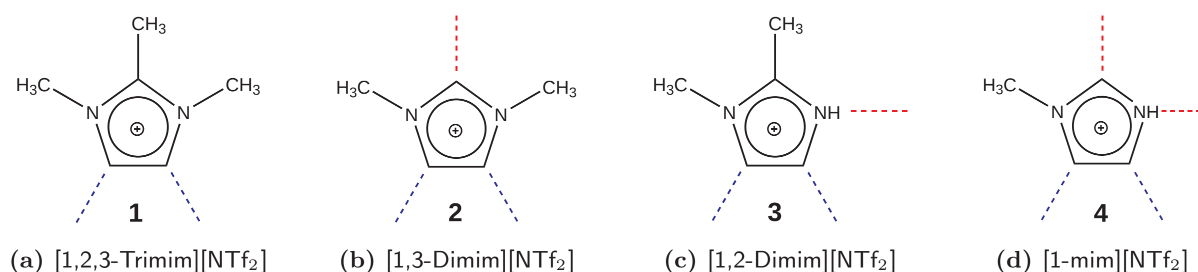
All diese Überlegungen führen zu dem Schluss, dass die in [133] aufgestellte Behauptung, Wasserstoffbrücken seien zur Erklärung der IR–Spektren unnötig, so nicht haltbar ist.[219] Nichtsdestotrotz kann durch die in dieser Arbeit angewandte Methodik nicht ausgeschlossen werden, dass ein Effekt wie Fermi–Resonanz zumindest teilweise eine Rolle spielt. Die Entfaltung der Spektren sagt nichts über den Ursprung der Bandenintensitäten aus, erst die berechneten Strukturen lassen detaillierte Schlüsse zu. Der Wert von Zusatzinformationen wie den Deuterierungsexperimenten und anharmonischen Berechnungen in [133] sollte nicht außer Acht gelassen werden.

5.4. Imidazolium–ILs mit verschiedenen Möglichkeiten für H–Brücken

Die bis zu diesem Punkt vorgestellten Ergebnisse vermitteln einen Eindruck davon, welche Bedeutung H–Brücken für die Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten besitzen. Allerdings veranlasst die im vorangegangenen Abschnitt diskutierte Kontroverse dazu, die bisher getätigten Untersuchungen weiter auszubauen. Wie bereits demonstriert, bietet Ferninfrarotspektroskopie die Möglichkeit, H–Brücken *direkt* nachzuweisen. Deren Schwingungsfrequenzen sind wiederum ein Maß für die Bindungsstärke zwischen Kation und Anion. Es ist jedoch auch deutlich geworden,

dass die Spektren in diesem Frequenzbereich schwach strukturiert sind und andere, z.B. elektrostatische Wechselwirkungen ebenfalls dazu beitragen. Zweifelsohne verkompliziert dies die Interpretation der Messungen. Auf der anderen Seite bieten ionische Flüssigkeiten jedoch die Chance, durch Variation von Kationen und Anionen und/oder gezielte Modifikation insbesondere am Imidazoliumring die Wechselwirkungsmöglichkeiten nahezu beliebig zu steuern. Genau dies soll nun die Grundlage für weitere Experimente sein. Dabei soll eine zentrale Frage näher beleuchtet werden: In welchem Verhältnis zueinander stehen Coulomb–Wechselwirkungen einerseits und Wasserstoffbrücken andererseits? Und darüber hinaus: Lässt sich der Beitrag einer oder mehrerer H–Brücken zur Wechselwirkungsenergie quantifizieren?

Für die folgenden Experimente wird eine Serie von vier ionischen Flüssigkeiten gewählt, in denen durch geschickte Substitution am Imidazoliumring zum einen die Anzahl und zum anderen die Stärke von H–Brücken variiert. Das Anion ist in allen vier Fällen NTf_2^-. Die entsprechenden Kationen zeigt das Schema in Abbildung 5.22. In allen ILs sind H–Brücken über C(4)—H und C(5)—H möglich (blau dargestellt). Im 1,2,3-Trimethylimidazolium–Kation **1** ist dies die einzige Wechselwirkungsmöglichkeit. In IL **2** mit dem 1,3–Dimethylimidazolium–Kation kommt eine weitere über die C(2)—H–Position hinzu. Im 1,2–Dimethylimidazolium–Kation **3** ist diese Wechselwirkung wieder ausgeschaltet und als Alternative diejenige über N—H möglich. Schließlich stehen im 1-Methylimidazolium–Kation **4** alle vier Positionen der Interaktion mit dem Anion zur Verfügung. Das Proton am Stickstoff in den ILs **3** und **4** kann leicht dissoziieren. ILs mit diesem funktionellen Merkmal werden durch Neutralisierung von Alkylimidazolen dargestellt und sind von der Gruppe um H. Ohno beschrieben worden.[220, 221, 222] Da insbesondere **2** und **3** identische Massen haben, kann darüber hinaus nun eindeutig geklärt werden, ob die veränderte Wechselwirkungsstärke oder aber verschiedene reduzierte Massen für Frequenzverschiebungen im intermolekularen Bereich verantwortlich sind.



(a) [1,2,3-Trimim][NTf_2] **(b)** [1,3-Dimim][NTf_2] **(c)** [1,2-Dimim][NTf_2] **(d)** [1-mim][NTf_2]

Abbildung 5.22.: Kationen der Imidazolium–ILs **1-4**. Rote Strichlinien kennzeichnen die in Bezug auf **1** zusätzlich möglichen H–Brücken.

Es werden in gleicher Weise wie zuvor die Ferninfrarotspektren dieser vier ILs gemessen. Das Ergebnis zeigt Abbildung 5.23. Aufgrund des hohen Schmelzpunktes von **1** (105,4 °C, keine IL im Sinne der gängigen Definition) ist das Spektrum bei 110 °C gezeigt, alle anderen ILs bei 50 °C. Ähnlich wie bei den ersten Untersuchungen, in denen bei identischem Kation das Anion

ausgetauscht wurde, führen hier verschiedene Kationen mit dem gleichen Anion zur Verschiebung der Intensitätsmaxima im Bereich der intermolekularen Beiträge unterhalb von 150 cm^{-1}. Die Wellenzahl steigt in der Reihenfolge von **1** bis **4** an. Dieser Trend lässt darauf schließen, dass die Wechselwirkungsenergien in dieser Ordnung zunehmen, da die H–Brücken kleinere Kation–Anion–Abstände und damit größere Kraftkonstanten für die Schwingung bewirken.

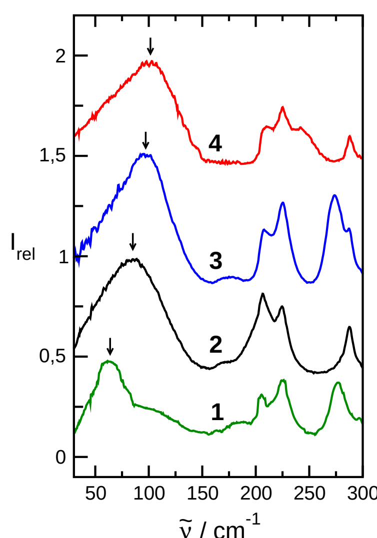


Abbildung 5.23.: Ferninfrarotspektren der ILs **1** bis **4** bei 323 K (**2-4**) bzw. 383 K (**1**). Die Pfeile kennzeichnen die Intensitätsmaxima der Kation–Anion–Wechselwirkung.

Um eine Fehlinterpretation auszuschließen, werden auch diese FIR–Spektren wie in Abbildung 5.24 gezeigt in Einzelbeiträge entfaltet. Deren Zuordnung erfolgt abermals auf der Basis von berechneten Schwingungsfrequenzen größerer IL–Aggregate. Dabei findet man unterhalb von 150 cm^{-1} nach wie vor ausschließlich intermolekulare Streck- und Deformationsschwingungen der Wasserstoffbrücken zwischen Kation und Anion. Gleichwohl sind Unterschiede zu erkennen, je nachdem, wie viele Möglichkeiten zur Ausbildung von H–Brücken bestehen. Die Spektren von **2-4** weisen bei etwa 45–50 cm^{-1} eine Bande auf, die den Deformationsschwingungen der H–Brücken zuzuschreiben ist. Bei **1** fehlt dieser Beitrag, da die stärkere H–Brücke über C(2)—H nicht möglich ist. Gleichzeitig ist die Entfaltung nicht in der Lage, für die schwächeren H–Brücken über C(4,5)—H eine solche unspezifische Bande aufzulösen. In allen vier ILs erkennt man zwischen 60 und 110 cm^{-1} die entsprechenden Streckschwingungen. Diese sind maßgeblich für die beobachtete Frequenzverschiebung verantwortlich. Aufgrund der größeren Zahl an Bindungsmöglichkeiten liefert die Entfaltung bei IL **4** zwei Beiträge zu den Streckschwingungen. Es ist jedoch nicht möglich, diese konkreten Positionen am Imidazoliumring zuzuordnen. Ebenso wie zuvor die C(2)—H und C(4,5)—H–Beiträge trotz unterschiedlicher Stärke nicht differenziert werden konnten, ist hier eine Unterscheidung zwischen z.B. C—H und N—H–Beiträgen nicht gerechtfertigt. Vielmehr führt der Zuwachs an Bindungsmöglichkeiten schlicht zu einer insgesamt breiteren, un-

spezifischeren Bande, hinter der sich die diversen Streckschwingungen verbergen.

Auch die intramolekularen Moden zwischen 150 und 300 cm^{-1} bleiben von den Wasserstoffbrücken nicht unbeeinflusst. Die Kippschwingungen der O=S=O–Gruppen des Anions zwischen 200 und 250 cm^{-1} werden durch mehrere Peaks repräsentiert, wobei derjenige bei 240 cm^{-1} (grün dargestellt) mit zunehmender Zahl und Stärke von H–Brücken an Intensität gewinnt. Bei 270 cm^{-1} taucht in den Spektren von **1** und **3** die Deformationsschwingung der Methylgruppe in C(2)–Position auf, die dementsprechend bei den anderen beiden ILs fehlt. Schließlich findet man bei 290 cm^{-1} die Deformationsschwingung der am Stickstoff befindlichen Methylgruppen, die in allen Spektren identifiziert werden kann.

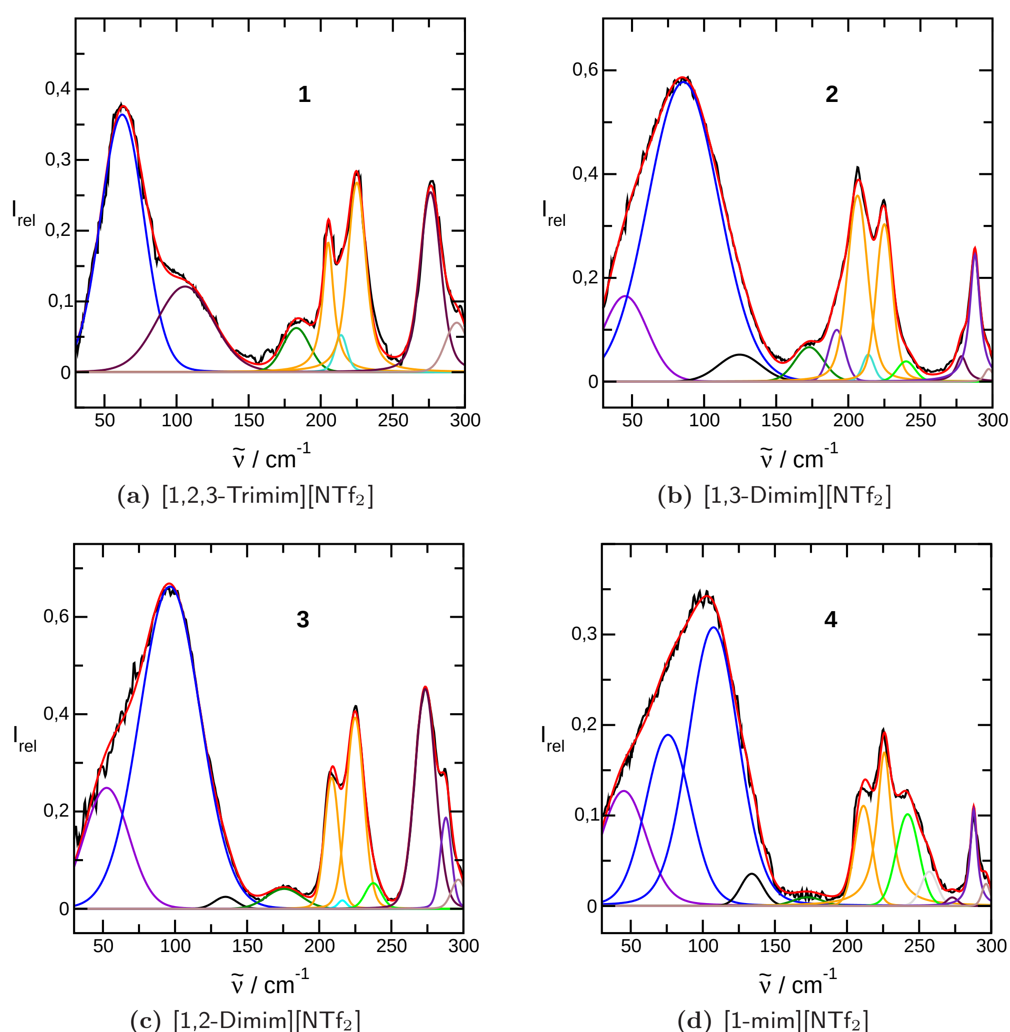


Abbildung 5.24.: Einzelbeiträge zu den Ferninfrarotspektren der ILs **1** bis **4**. Unterhalb von 150 cm^{-1} befinden sich die Beiträge der H–Brücken zwischen Kation und Anion.

Die Abbildung 5.25 enthält die Mittelinfrarotspektren der ILs **1** bis **4** im Vergleich. Auch im hier dargestellten Frequenzbereich der C—H- bzw. N—H–Streckschwingungen finden sich Belege für verstärkte Wechselwirkungen durch H–Brücken. So erkennt man zwischen 3240 und 3350 cm^{-1} sehr dominant die N—H–Streckschwingung in den ILs **3** und **4**. Im Spektrum der letzteren ist diese Bande gegenüber **3** um knapp 20 cm^{-1} rotverschoben. Dies ist ein Hinweis auf eine Verstärkung der dortigen Wasserstoffbrücke durch die benachbarte, an der C(2)–Position befindliche. Dieser kooperative Effekt ist auch umgekehrt zu beobachten: Die C(2)—H-Streckschwingung ist bei IL **4** wiederum aufgrund der möglichen N—H–Wasserstoffbrücke gegenüber dem Spektrum von **2** schwach rotverschoben (grauer Balken zwischen 3080 und 3150 cm^{-1}). Darüber hinaus fehlt dieser C(2)—H-Beitrag bei **1** und **3** wegen der Methylierung. Die Spektren von **1** und **2** können somit analog zu den im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten ILs $[C_2mim][NTf_2]$ und $[C_2C_1mim][NTf_2]$ miteinander verglichen werden.

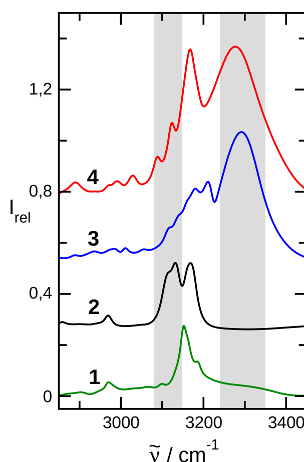


Abbildung 5.25.: Mittelinfrarotspektren der ILs **1** bis **4** bei 323 K (**2**-**4**) bzw. 383 K (**1**). Die grauen Balken kennzeichnen kooperative Effekte durch verschiedene H–Brücken.

Die Berechnungen der IL–Cluster können wiederum dazu genutzt werden, die berechneten Bindungsenergien zu den gemessenen intermolekularen Schwingungsfrequenzen in Beziehung zu setzen. Aufgrund der diskutierten Unterschiede zwischen den Spektren der vier ILs wird dazu die Wellenzahl des Intensitätsmaximums der Bande unterhalb von 150 cm^{-1} genutzt. Alle benötigten Angaben enthält die Tabelle 5.6.

In der Abbildung 5.26 ist die Bindungsenergie pro Ionenpaar gegen die experimentellen Frequenzen aufgetragen. Die erhaltene Beziehung zwischen beiden Größen ist in etwa linear, was den Schluss zulässt, dass die sukzessive steigende Anzahl und Stärke der H–Brücken in den ILs **1-4** in erhöhten intermolekularen Schwingungsfrequenzen reflektiert wird. Damit ist klar, dass die Ferninfrarotspektroskopie als direkter Nachweis für Wasserstoffbrücken geeignet ist.

Spezies	E_{RHF} Hartree	E_{RHF}^{CP} Hartree	E_{bin} pro Ion kJ/mol	$\tilde{\nu}_{max}$ cm^{-1}
0 ([1,2,3,4,5-Pentamim][NTf_2])$_4$	-8918.37359083	-8918.206618	-155.73	
1 ([1,2,3-Trimim][NTf_2])$_4$	-8607.77470364	-8607.612327	-164.84	62.3
2 ([1,3-Dimim][NTf_2])$_4$	-8452.46713284	-8452.315770	-175.97	85.7
3 ([1,2-Dimim][NTf_2])$_4$	-8452.55835401	-8452.395913	-185.08	96.7
4 ([1-mim][NTf_2])$_4$	-8297.23866900	-8297.077549	-192.21	100.7
[1,2,3,4,5-Pentamim]$^+$	-418.07871641			
[1,2,3-Trimim]$^+$	-340.42320286			
[1,3-Dimim]$^+$	-301.59058177			
[1,2-Dimim]$^+$	-301.60368286			
[1-mim]$^+$	-262.76866075			
NTf_2^-	-1811.35431203			

Tabelle 5.6.: Ab initio berechnete Energien E_{RHF} (Basissatz 3-21G), Energien mit Counterpoise-Korrektur E_{RHF}^{CP} sowie mittlere Bindungsenergien pro Ion E_{bin} für IL–Tetramere. Aufgeführt sind außerdem E_{RHF} für die Einzelionen sowie die experimentellen intermolekulare Schwingungsfrequenzen.

Die getroffene Auswahl der Kationen erlaubt nun außerdem eine Klärung der Frage, inwiefern veränderte Kraftkonstanten oder reduzierte Massen der an der Schwingung beteiligten Spezies zu einer Frequenzverschiebung führen. In Kombination mit dem stets gleichen Anion NTf_2^- besitzen **2** und **3** identische reduzierte Massen, diejenigen von **1** und **4** sind zumindest ähnlich. Es wurden in dieser Arbeit bereits Argumente angeführt, die eindeutig dafür sprechen, dass die reduzierte Masse eine untergeordnete Rolle spielt. Ferner zeigen spektroskopische Studien an Alkoholen[223, 224] dass die Wechselwirkung über H–Brücken ihrer Natur nach lokal ist. Dennoch soll zunächst angenommen werden, Kation wie Anion seien mit ihrer Gesamtmasse an der intermolekularen Schwingung beteiligt. In Tabelle 5.7 sind reduzierte Massen für **1-4** angegeben. Die gemessenen Frequenzen von **1** und **4** werden nun um die reduzierte Masse relativ zu den reduzierten Massen von **2** und **3** korrigiert. Basierend auf der Gleichung 4.9 für den harmonischen Oszillator wird ein Korrekturfaktor c berechnet (Gleichung 5.1). Die korrigierte Wellenzahl $\tilde{\nu}_{corr}$ ergibt sich dann aus Gleichung 5.2.

$$c = \frac{\frac{1}{\sqrt{\mu_{1,4}}} - \frac{1}{\sqrt{\mu_{ref}}}}{\frac{1}{\sqrt{\mu_{ref}}}} \tag{5.1}$$

$$\tilde{\nu}_{corr} = (1 + c) \cdot \tilde{\nu}_{max} \tag{5.2}$$

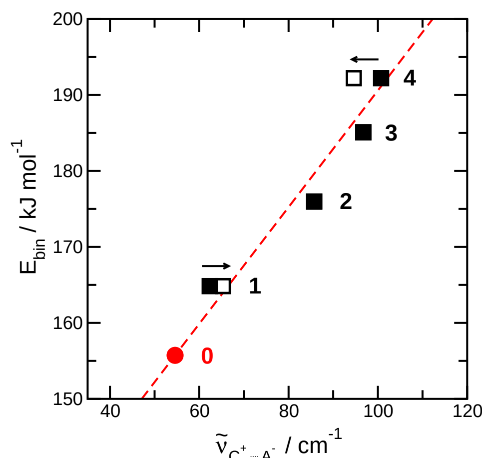


Abbildung 5.26.: Korrelation zw. mittleren Bindungsenergien pro Ionenpaar von Tetrameren der ILs **1-4** und gemessenen Frequenzen der H–Brücken. Anhand der linearen Regression lässt sich die Frequenz der intermolekularen Bande von IL **0** mithilfe ihrer berechneten Bindungsenergie vorhersagen.

Dabei ist $\mu_{1,4}$ die zu korrigierende reduzierte Masse und μ_{ref} die Referenz, also die reduzierte Masse der ILs **2** bzw. **3**. $\tilde{\nu}_{max}$ kennzeichnet die gemessene Wellenzahl des Bandenmaximums (siehe auch Tabelle 5.6). Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst.

Als Ergebnis verschiebt sich in Abbildung 5.26 die Schwingungsfrequenz von **1** zu größeren Wellenzahlen und die von **4** zu kleineren. Insgesamt verursacht die maximal mögliche Massenkorrektur eine Verschiebung um nur wenige Wellenzahlen, so dass der Unterschied von ca. 40 cm^{-1} zwischen **1** und **4** nur mit erhöhten Kraftkonstanten und damit erhöhter Stärke der Wechselwirkung zu erklären ist.

Die Berechnung von Bindungsenergien ist natürlich auch für ionische Flüssigkeiten möglich, die für das Experiment zunächst nicht zur Verfügung stehen. Hier erfolgt dies für 1,2,3,4,5-Pentamethylimidazolium–bis(trifluormethylsulfonyl)imid ([1,2,3,4,5-Pentamim][NTf_2]), die nun als IL **0** bezeichnet werden soll. In der Literatur ist sie bereits beschrieben worden.[203] In **0** sind

IL	M(Kation) amu	M(Anion) amu	μ amu	$\tilde{\nu}_{max}$ cm^{-1}	c	$\tilde{\nu}_{corr}$ cm^{-1}
1	111.092	279.917	79.529	62.3	0.048	65.3
2	97.076	279.917	72.079	85.7	0	85.7
3	97.076	279.917	72.079	96.7	0	96.7
4	83.061	279.917	64.054	100.7	-0.0608	94.6

Tabelle 5.7.: Massen von Kation und Anion, berechnete reduzierte Massen μ der ILs **1-4** sowie Korrekturfaktoren c und damit ermittelte korrigierte Schwingungsfrequenzen.

alle Ringprotonen im Kation durch Methylgruppen ersetzt, so dass keinerlei H–Brücken möglich sind. Als Folge davon erhält man die von allen hier betrachteten ILs geringste Bindungsenergie (siehe Tab. 5.6). Mithilfe der linearen Regression in Abb. 5.26 kann für **0** ein Frequenzmaximum des intermolekularen Schwingungsbeitrags von 55 cm^{-1} vorhergesagt werden. In einer späteren Studie [225] wurde diese Verbindung synthetisiert und mit Einkristall–Röntgenbeugung sowie Ferninfrarot- und THz–Spektroskopie charakterisiert. In der Tat befindet sich bei etwa 58 cm^{-1} im Festkörper (die Verbindung hat einen Schmelzpunkt von 118 °C) eine Bande, welche intermolekularen Wechselwirkungen zugeordnet werden kann. Im Unterschied zu den anderen hier diskutierten ILs ist dieser Beitrag allerdings rein ionischer Natur (Coulomb–WW), da keinerlei H–Brücken möglich sind. In Anbetracht der Näherungen und Annahmen die hier gemacht werden, stimmt die getroffene Vorhersage exzellent damit überein.

In Abb. 5.26 ist klar der Trend zu erkennen, dass sich mit steigender Zahl an H–Brücken die Wechselwirkungsenergie erhöht. Die Darstellung 5.27 verdeutlicht nun, welchen Energiebeitrag H–Brücken in verschiedenen Positionen leisten. Als Referenz dient dabei die Bindungsenergie pro Ion von IL **0** ohne jede H–Brücke (156 kJ/mol, in Abb. 5.27 auf null gesetzt). Durch die Einschaltung derselben über C(4,5)—H gewinnt man etwa 9 kJ/mol in allen ILs **1-4**. Eine zusätzliche Bindungsmöglichkeit über C(2)—H (IL **2**) steigert den Beitrag um weitere 11 kJ/mol.

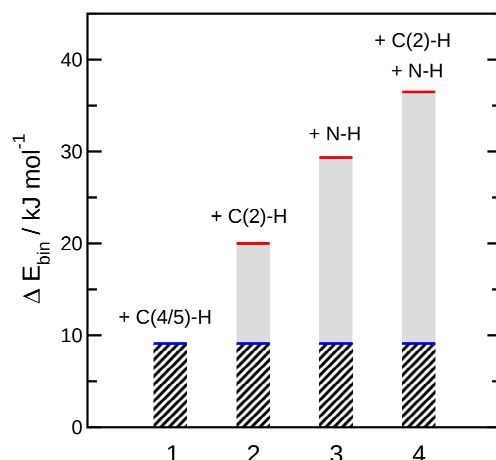


Abbildung 5.27.: Aufgliederung der Wechselwirkungsenergie für Tetramere von **1-4** in verschiedene H–Brücken–Beiträge. Die Energie der berechneten IL **0** dient als Referenz und wird gleich null gesetzt.

Lässt man nun stattdessen Wasserstoffbrücken über N—H zu (IL **3**), so sind diese stärker (20 kJ/mol). Ermöglicht man dies schließlich an beiden Positionen in **4**, resultiert der größtmögliche Energiezuwachs durch H–Brücken von insgesamt 37 kJ/mol gegenüber **0**. Die hier verwendete ab–initio–Methode i.V. mit kleinem Basissatz überschätzt die Absolutwerte der angegebenen Bindungsenergien zwar deutlich, nichtsdestotrotz sind die additiven Beträge für die H–Brücken in einer vernünftigen Größenordnung und geben klar den erwähnten Trend wieder. Über N—H sind die stärksten Wechselwirkungen möglich und wie zuvor schon oft erwähnt, ist der Beitrag

durch eine C(2)—H–Brücke größer als durch beide H–Brücken über C(4,5)—H. Zu beachten ist außerdem, dass der Energiegewinn in **4** gegenüber **1** sich nicht additiv aus den beiden Beiträgen für C(2)—H in **2** und N—H in **3** zusammensetzt, da in **4** schon in den berechneten Strukturen aus sterischen Gründen nicht jedes einzelne Kation genau zwei H–Brücken zum Anion ausbilden kann. Auch in der realen flüssigen Phase ist dies nicht zu erwarten.

Die in diesem Abschnitt durchgeführten Untersuchungen belegen, dass im Ferninfrarotspektrum der ionischen Flüssigkeiten Wasserstoffbrücken direkt beobachtet werden können.[226] Es kann endgültig ausgeschlossen werden, dass Frequenzverschiebungen aufgrund unterschiedlicher reduzierter Massen auftreten. Vielmehr sind diese ein Maß für die Zahl der Möglichkeiten zur Bildung von H–Brücken und deren Stärke. Es können quantitative Aussagen zum Beitrag einer H–Brücke zur Bindungsenergie in Abhängigkeit von ihrer Position am Imidazoliumring getroffen werden.

An dieser Stelle sei noch eine wichtige Anmerkung hinsichtlich des Einflusses auf die Schmelzpunkte der untersuchten ILs eingefügt. Es wurde auf Seite 58 argumentiert, dass Wasserstoffbrücken eine IL fluidisieren können. Der Schmelzpunkt von **4** mit den meisten H–Brückenmöglichkeiten liegt jedoch bei 52 °C, mithin höher als bei IL **2** (23 °C, [198]) bzw. IL**3** (22 °C, [221]). Hier scheint also ein Widerspruch zum zuvor Gesagten zutage zu treten. Die für eine Fluidisierung angeführte Begründung, wonach eine Störung der Ladungssymmetrie des Coulomb–Netzwerkes sinkende Schmelzpunkte verursacht, ist indes nach vor korrekt, wenn man berücksichtigt, dass eine solche Störung einzig und allein durch lokalisierte Wechselwirkungen an *bevorzugten* Positionen des Rings erfolgt. Hat das Anion wie in **4** hingegen viele Möglichkeiten mit dem Kation eine H–Brücke einzugehen, wird dadurch kein maßgeblicher „Defekt" im Sinne einer Präformierung von Ionenpaaren erzeugt, so dass der Schmelzpunkt gegenüber einer IL mit etwa weniger, aber dafür stark bevorzugten Möglichkeiten für H–Brücken durchaus höher liegen kann.

Dieser Aspekt zeigt den komplexen Zusammenhang zwischen der Struktur einer ionischen Flüssigkeit und ihren Eigenschaften deutlich auf. Im folgenden Abschnitt soll nun erörtert werden, inwiefern die Verdampfungsenthalpie einer IL, eine wichtige thermodynamische Größe, durch den Einfluss von H–Brücken auf die Wechselwirkungsenergie gekennzeichnet ist. Es soll versucht werden, anhand der Ergebnisse aus ferninfrarotspektroskopischen Messungen einen Bezug zwischen der IL–Struktur und dieser Eigenschaft herzustellen.

5.5. Struktur–Eigenschaftsbeziehungen am Beispiel der Verdampfungsenthalpie

Die Kenntnis der molaren Verdampfungsenthalpie $\Delta_{vap}H_m$ einer ionischen Flüssigkeit ist von fundamentaler Bedeutung für alle Anwendungen in Industrie und Technik. Darüber hinaus ist sie neben strukturellen und dynamischen Eigenschaften ein wichtiger Aspekt bei der Parametrisierung von Kraftfeldern für molekulardynamische Simulationen und der Bewertung von deren Güte.[92] Die extrem niedrigen Dampfdrücke von ionischen Flüssigkeiten machen die Messung dieser wichtigen Eigenschaft allerdings zu einer echten Herausforderung. Mittlerweile gibt es jedoch einige Methoden, mit denen für eine Auswahl geeigneter ILs molare Verdampfungsenthalpien bestimmt wurden. Zu nennen wären hier u.a. die Knudsen–Effusion [227], die Mikrokalorimetrie [228], mittels Massenspektrometrie detektierte, temperaturprogrammierte Desorption [229, 230] und die Thermogravimetrie [231]. Neben der direkten Messung ist es auch möglich, $\Delta_{vap}H_m$ unter Verwendung geeigneter Modelle aus Messungen der Oberflächenspannung oder Löslichkeitsparametern abzuleiten.[61] Ein anderer Zugang besteht in der Verknüpfung von Verbrennungskalorimetrie mit quantenchemischen Berechnungen [232]. Darüber hinaus sind in einigen Arbeiten auch rein theoretische Methoden genutzt worden, um Verdampfungsenthalpien von ILs zu bestimmen.[95, 233] Insgesamt sind in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte auf diesem Gebiet erzielt worden. Nichtsdestotrotz sind sowohl die Auswahl an Verbindungen als auch die Menge von zuverlässigen Daten angesichts der Vielfalt aller in der Literatur beschriebenen ILs recht klein. Daher werden zusätzlich empirische Methoden vorgeschlagen, mit denen sich auf der Basis bekannter Werte die Verdampfungsenthalpien neuer ionischer Flüssigkeiten vorhersagen lassen. Ein Ansatz besteht u.a. darin, Diffusionskoeffizienten und Viskositäten mit $\Delta_{vap}H_m$ zu verknüpfen.[60] Grundlage hierfür ist Eyrings Theorie des Übergangszustandes. Die Verknüpfung von Transporteigenschaften mit thermodynamischen Größen erscheint indes ungewöhnlich. Es ist naheliegend, eine Verbindung zwischen $\Delta_{vap}H_m$ und der Kohäsionsenergie in der Flüssigkeit herzustellen, welche schließlich zum Verdampfen überwunden werden muss.

Da nun die Ferninfrarotspektren im Bereich kleiner Wellenzahlen wie in dieser Arbeit demonstriert genau diese Kohäsionsenergie beschreiben, besteht der Grundgedanke der folgenden Ausführungen darin, die spektralen Informationen mit bekannten Verdampfungsenthalpien zu korrelieren. Um über eine ausreichend große Datenbasis zu verfügen, werden zusätzlich zu den bisher beschriebenen imidazolium–basierten ILs noch weitere im fernen Infrarot charakterisiert. Abbildung 5.28 enthält eine Zusammenstellung aller hier relevanten Spektren. Es wird stets $[C_2mim]^+$ als Kation genutzt und das Anion variiert. Die Frequenz des Maximums der intermolekularen Schwingungsbande verschiebt sich dabei charakteristisch. Auch diese Spektren werden in Voigt–Funktionen entfaltet, das Ergebnis ist für die bisher nicht vorgestellten Substanzen im Anhang A.4. dargestellt. In allen Fällen stimmen die Maxima der Banden, die die intermolekulare Wechselwirkung beschreiben, gut mit denen im experimentellen Spektrum überein.

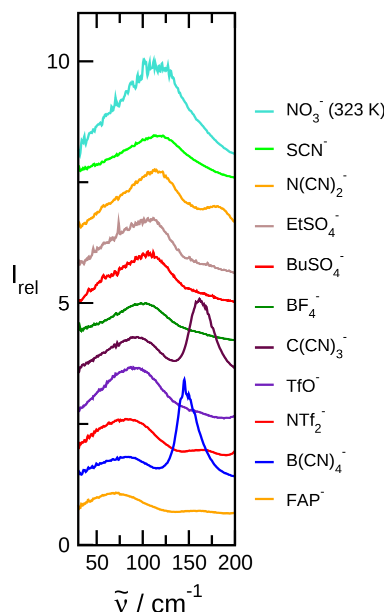


Abbildung 5.28.: Ferninfrarotspektren von Imidazolium–ILs mit $[C_2mim]^+$–Kation und verschiedenen Anionen bei 303 K (NO_3^- bei 323 K).

IL	$\tilde{\nu}_{C^+ \cdots A^-}$ cm^{-1}	$\Delta_{vap}H_m^{\ominus}(298)$ kJ/mol
$[C_2mim][NTf_2]$	83.5	134.0 ± 2.0 [229]
		135.3 ± 1.3 [227]
		136.0 ± 6.0 [228]
		136.7 ± 3.4 [232]
		140.3 ± 2.1 [231]
$[C_2mim][TfO]$	89.7	139.0 ± 3.0 (a)
$[C_2mim][C(CN)_3]$	97.4	155.6 (b)
$[C_2mim][BF_4]$	100.7	149.0 ± 2.0 [229]
$[C_2mim][EtSO_4]$	106.4	164.0 ± 4.0 [229]
$[C_2mim][N(CN)_2]$	113.5	157.2 ± 1.1 (c)
$[C_2mim][SCN]$	117.6	151.0 ± 2.0 [230]
		165.4 ± 1.0 (d)
$[C_2mim][NO_3]$	119.1	163.7 ± 5.3 [234]

Tabelle 5.8.: Intermolekulare Schwingungsfrequenzen und molare Standardverdampfungsenthalpien $\Delta_{vap}H_m^{\ominus}(298)$ verschiedener Imidazolium–ILs $[C_2mim][A]$. (a) Berechnung aus gemessenem Wert für $[C_8mim][TfO]$ = 151 ± 3.0 kJ/mol [230]; (b) gleichgesetzt mit $[C_4mim][C(CN)_3]$ = 155.6 kJ/mol [61]; (c) gleichgesetzt mit $[C_4mim][N(CN)_2]$ = 157.2 ± 1.1 kJ/mol [232]; (d) S.P. Verevkin: vorläufiges Ergebnis

Für die Korrelation der Daten werden jeweils die Frequenzmaxima des entfalteten Beitrags verwendet. Diese sind gemeinsam mit als zuverlässig einzustufenden Literaturwerten für die molare Standardverdampfungsenthalpie bei 298 K in Tabelle 5.8 aufgeführt. Leider sind für die ILs [C_2mim][TfO], [C_2mim][C(CN)$_3$] und [C_2mim][N(CN)$_2$] keine Messwerte verfügbar. Die Angaben in der Tabelle 5.8 können jedoch aus anderen Überlegungen abgeleitet werden. So finden sich in der Literatur Angaben zur Verdampfungsenthalpie von ILs mit NTf_2^- und [beti]$^-$ als Anion und verschiedenen Kationen [$C_n$mim]$^+$, wobei $n = 2-8, 10$ ist. Diese Daten sind in der Tabelle 5.9 und der Abbildung 5.29 dargestellt. Daraus geht hervor, dass sich die Verdampfungsenthalpie bei Verlängerung der Kettenlänge von $n = 2$ auf $n = 4$ nur geringfügig ändert. Folgerichtig wird nun für [C_2mim][C(CN)$_3$] der Wert von $\Delta_{vap}H_m^{\ominus}(298)$ verwendet, der für [C_4mim][C(CN)$_3$] gemessen wurde. [61] Genauso wird bei [C_2mim][N(CN)$_2$] verfahren. Eine weitere Verlängerung der Seitenkette am Kation führt zu einem linearen Anstieg der Verdampfungsenthalpie. Die Regressionsgeraden in Abb. 5.29 weisen dabei Anstiege zwischen 2.2 und 3.7 kJ/mol pro C–Atom auf. Es wird nun angenommen, jede zusätzliche CH_2–Gruppe der Seitenkette trage im Mittel etwa 3 kJ/mol zur gesamten Verdampfungsenthalpie bei. Mehrere voneinander unabhängige Arbeiten untermauern diese Annahme.[234, 92, 60, 235]

Kation	NTf_2^- in kJ/mol	[beti]$^-$ in kJ/mol
[C_2mim]	134.0 ± 2.0 [229]	135.8 ± 1.8 [231]
	135.3 ± 1.3 [227]	
	136.0 ± 6.0 [228]	
	136.7 ± 3.4 [232]	
	140.3 ± 2.1 [231]	
[C_4mim]	136.2 ± 1.7 [227]	134.9 ± 0.4 [231]
	134.0 ± 3.0 [229]	
	138.2 ± 0.4 [231]	
[C_6mim]	139.8 ± 0.8 [227]	138.9 ± 1.6 [231]
	139.0 ± 2.0 [229]	
	144.6 ± 0.7 [231]	
[C_8mim]	150.0 ± 0.8 [227]	145.1 ± 0.8 [231]
	149.0 ± 2.0 [229]	
	152.8 ± 0.5 [231]	
[C_{10}mim]		148.6 ± 3.7 [231]

Tabelle 5.9.: Molare Standardverdampfungsenthalpien $\Delta_{vap}H_m^{\ominus}(298)$ für die ILs [$C_n$mim][NTf_2] und [$C_n$mim][beti] aus der Literatur.

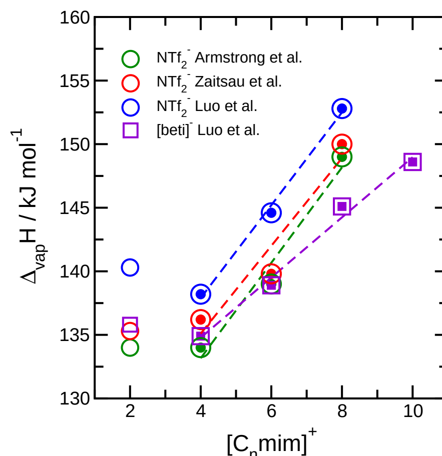


Abbildung 5.29.: $\Delta_{vap}H_m^{\ominus}(298)$ in Abhängigkeit von der Kettenlänge für [C$_n$mim][NTf$_2$] und [C$_n$mim][beti]. Die lineare Regression erfolgt über die Werte von $n = 4$ bis $n = 10$. Der Beitrag einer CH$_2$–Gruppe zur Verdampfungsenthalpie beträgt im Mittel 3 kJ/mol.

Auf dieser Grundlage wird nun die Verdampfungsenthalpie von [C$_2$mim][TfO] berechnet, indem vom Messwert für [C$_8$mim][TfO] jeweils 3 kJ/mol für jede CH$_2$–Gruppe bis hin zu $n = 4$ subtrahiert werden und das Ergebnis wie in den beiden anderen Fällen als vernünftiger Wert für $\Delta_{vap}H_m^{\ominus}(298)$ von [C$_2$mim][TfO] angesehen wird. Unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen der angegebenen Messwerte ist diese Verfahrensweise gerechtfertigt.

Mit diesen Annahmen steht nunmehr eine ausreichende Datenbasis für die Korrelation der Verdampfungsenthalpie mit den intermolekularen Frequenzen zur Verfügung. Die Werte aus Tabelle 5.8 werden in Abbildung 5.30 gegeneinander aufgetragen. Man erkennt einen etwa linearen Zusammenhang zwischen $\Delta_{vap}H_m^{\ominus}(298)$ und den Wellenzahlmaxima der intermolekularen Schwingungen. Es sei darauf verwiesen, dass die Abweichungen der Werte von der Regressionsgeraden im Bereich der experimentellen Fehlergrenzen liegen, was angesichts der zur Verfügung stehenden Daten und getroffenen Annahmen zufriedenstellend ist. Die Frequenzen in Abb. 5.8 sind offenbar ein zuverlässiges Maß für die Stärke der Wechselwirkungen, die zum Verdampfen einer IL überwunden werden müssen und die gleichzeitig maßgeblich die gemessene Verdampfungsenthalpie bestimmen. Kleine Schwingungsfrequenzen entsprechen niedrigen Verdampfungsenthalpien.

Diese Relation lässt sich nun ausnutzen, um bisher unbekannte Verdampfungsenthalpien anderer ionischer Flüssigkeiten abzuschätzen und eine gewisse Vorhersage zu treffen. Die Regression in Abb. 5.30 ergibt folgende Geradengleichung:

$$\Delta_{vap}H_m^{\ominus}(298) = 0.72\ \mathrm{kJ/mol \cdot cm} \cdot\ \tilde{\nu} + 77.1\ \mathrm{kJ/mol} \tag{5.3}$$

Für die ILs [C$_n$mim][A] mit den Anionen [FAP]$^-$, $B(CN)_4^-$ sowie $BuSO_4^-$ sind zur Zeit keine Verdampfungsenthalpien erhältlich. Aus den gemessenen Schwingungsfrequenzen können durch Einsetzen in Gleichung 5.3 hingegen Werte abgeschätzt werden. Die Daten zeigt Tabelle 5.10.

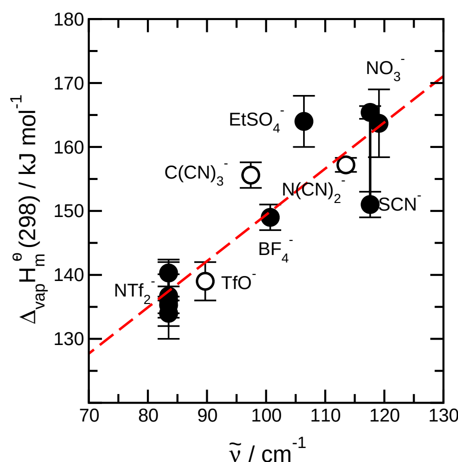


Abbildung 5.30.: Korrelation zwischen Literaturwerten von $\Delta_{vap}H^{\ominus}_m(298)$ und hier gemessenen intermolekularen Schwingungsfrequenzen für imidazolium–basierte ILs [C$_n$mim][A]. •: Direkt gemessene Werte. ○: Aus anderen Messungen abgeleitete Werte.

Deyko et al.[230] schätzten für [C$_6$mim][FAP] und [C$_8$mim][FAP] Verdampfungsenthalpien aus gegebenen Molvolumina ab, wobei sie Parameter nutzten, die aus der Aufspaltung der Messwerte in verschiedene Beiträge, u.a. Coulomb- und Van–der–Waals–Beiträge resultierten. Diese Vorhersage ergab 139 kJ/mol für [C$_6$mim][FAP] und 150 kJ/mol für [C$_8$mim][FAP]. Geht man bei diesen ILs von einer ähnlichen Kettenlängenabhängigkeit aus wie in Abb. 5.29, so ergäbe sich für [C$_2$mim][FAP] eine Vorhersage von 128 kJ/mol, was ausgezeichnet mit dem hier abgeschätzten Wert übereinstimmte.

IL	$\tilde{\nu}_{C^+\cdots A^-}$ cm^{-1}	Δvap$H^{\ominus}_m$(298) kJ/mol
[C$_2$mim][FAP]	71.4	128.7
[C$_2$mim][B(CN)$_4$]	84.4	138.1
[C$_2$mim][BuSO$_4$]	105.6	153.4

Tabelle 5.10.: Abschätzung molarer Standardverdampfungsenthalpien $\Delta_{vap}H^{\ominus}_m(298)$ aus gemessenen intermolekularen Schwingungsfrequenzen für verschiedene ILs.

Diese Ergebnisse lassen folgendes Resümee zu: Die Korrelation der molaren Verdampfungsenthalpien mit Ferninfrarotdaten, die die Kation–Anion–Wechselwirkung beschreiben, ist ein nützliches Werkzeug für die Abschätzung von Werten für $\Delta_{vap}H^{\ominus}_m(298)$. Dies vor allem vor dem Hintergrund, dass die Bestimmung der Verdampfungsenthalpie ein schwieriges, langwieriges Experiment erfordert, wohingegen die Messung des Ferninfrarotspektrums einer neuen IL vergleichsweise einfach ist. Selbstverständlich ersetzt die hier vorgestellte Methode nicht die exakte Messung thermodynamischer Daten. Da sie jedoch gewissermaßen eine Struktur–Eigenschafts–

Beziehung aufstellt, kann sie bei deren Interpretation hilfreich sein.

An dieser Stelle sollen noch einige wichtige Aspekte diskutiert werden, die Einwänden gegen die oben geschilderte Prozedur Rechnung tragen. Zunächst muss ganz klar betont werden, dass die vorgestellte Regression keine Abschätzung der Verdampfungsenthalpie einer beliebigen IL zulässt. Vielmehr ist dies auf Basis der verwendeten Daten zunächst nur für imidazolium–basierte ILs und hier auch nur für diejenigen mit dem $[C_2mim]^+$–Kation gerechtfertigt. Man kann sich dies folgendermaßen vergegenwärtigen: In der Abbildung 5.31 sind die Ferninfrarotspektren der ILs $[C_n mim][NTf_2]$ mit $n = 2 - 8$ gezeigt. Daraus geht hervor, dass eine Längenänderung in der Seitenkette des Kations nicht zu einer Verschiebung des intermolekularen Frequenzmaximums führt, sondern dieses bei ca. 84 cm^{-1} verbleibt. Gleichzeitig dokumentiert Abb. 5.29 jedoch sehr wohl die gefundene Abhängigkeit der Verdampfungsenthalpie von der Kettenlänge. Das bedeutet natürlich, dass eine Abschätzung der Verdampfungsenthalpien von $[C_n mim][NTf_2]$ mit $n = 4 - 8$ anhand der o.g. Korrelation scheitert. Sie würde für alle ILs den gleichen Wert ergeben. Dieser Umstand ist nicht verwunderlich, wenn man sich vor Augen führt, dass einerseits das Frequenzmaximum im Ferninfrarotspektrum im Wesentlichen einer lokalen Wasserstoffbrücke geschuldet ist, andererseits die Verdampfungsenthalpie aber nicht allein davon, sondern vom Zusammenspiel aller intermolekularen Wechselwirkungen in flüssiger Phase bestimmt wird. So zeigen molekulardynamische Simulationen, dass der Anstieg der Verdampfungsenthalpien mit zunehmender Kettenlänge in diesen ILs durch eine Zunahme der Van–der–Waals–Wechselwirkungen bedingt ist.[94]

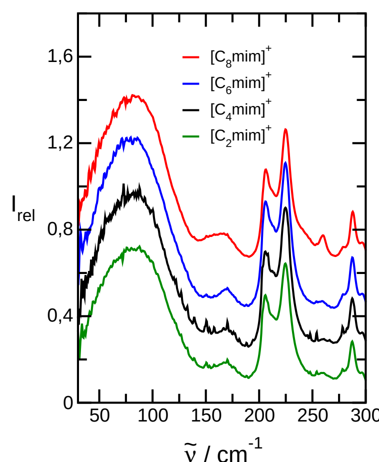


Abbildung 5.31.: Ferninfrarotspektren der ILs $[C_n mim][NTf_2]$ mit $n = 2 - 8$. Man erkennt keine Verschiebung des Frequenzmaximums in Abhängigkeit von der Kettenlänge.

Ein zweiter wichtiger Punkt darf nicht außer Acht gelassen werden. Die Verdampfungsenthalpie kennzeichnet die Wechselwirkungen, die überwunden werden müssen, um Teilchen aus der flüssigen in die Gasphase zu überführen. In der Gasphase selbst können jedoch immer noch signifikante Wechselwirkungen zwischen den Teilchen auftreten. Im Falle der Imidazolium–ILs ist das

definitiv der Fall, da der Dampf dieser Verbindungen v.a. aus Kontaktionenpaaren (also jeweils ein Kation und Anion in Wechselwirkung) besteht.[236, 237] Die Abbildung 5.32 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen den gemessenen intermolekularen Frequenzen und ab–initio berechneten mittleren Bindungsenergien größerer IL–Aggregate (blauer Graph) sowie Bindungsenergien von Kontaktionenpaaren (roter Graph) für die vier ILs $[C_2mim][B(CN)_4]$, $[C_2mim][C(CN)_3]$, $[C_2mim][N(CN)_2]$ und $[C_2mim][SCN]$. Die zugehörigen Daten befinden sich im Anhang A.5., Tabelle A.7.

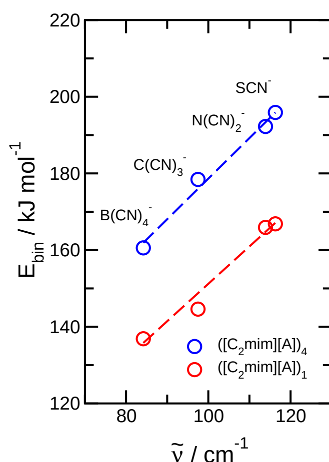


Abbildung 5.32.: Berechnete mittlere Bindungsenergien pro Ion von Ionenpaar–Tetrameren (blaue Kreise) und Ionenpaaren (rote Kreise) von $[C_2mim][B(CN)_4]$, $[C_2mim][C(CN)_3]$, $[C_2mim][N(CN)_2]$ und $[C_2mim][SCN]$, aufgetragen gegen die gemessenen intermolekularen Frequenzen aus der Entfaltung der FIR–Spektren.

Der blaue Graph in Abb. 5.32 entspricht vom Prinzip der Auftragung, die in dieser Arbeit andernorts bereits für andere ILs erfolgte. Die gemessenen intermolekularen Frequenzen spiegeln demnach wie zuvor erwähnt die Gesamtheit der Wechselwirkungen in der Flüssigkeit wider. Die Korrelation der Bindungsenergien von Kontaktionenpaaren (roter Graph) mit den Frequenzen liefert eine Gerade gleichen Anstiegs. Diese Energien repräsentieren nun ihrerseits die Wechselwirkung in der Gasphase. Da beide Geraden die gleiche Steigung aufweisen, ist es gerechtfertigt, die Verdampfungsenthalpie (also die Differenz zwischen den Wechselwirkungen in flüssiger und Gasphase) ebenfalls mit den intermolekularen Frequenzen zu korrelieren.

Festzuhalten bleibt: Durch Korrelation der gemessenen intermolekularen Schwingungsfrequenzen mit aus der Literatur bekannten molaren Verdampfungsenthalpien einer Reihe imidazolium–basierter ILs kann eine vernünftige Beziehung zwischen ihrer Struktur und ihren thermodynamischen Eigenschaften hergestellt werden. Die Annahmen und Einschränkungen dieser Herangehensweise sind verdeutlicht worden. Die Messung der Kation–Anion–Wechselwirkung durch Ferninfrarotspektroskopie eröffnet somit eine neue Möglichkeit, molare Verdampfungsenthalpien von Imidazolium–ILs abzuschätzen. Die Vorhersage ist von zufriedenstellender Genauigkeit.

6. Anion–Kation–Wechselwirkungen in protischen ILs

Aus den Arbeiten im vorangegangenen Kapitel geht hervor, dass lokale gerichtete Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken erheblichen Einfluss auf Struktur wie Eigenschaften von imidazolium–basierten ionischen Flüssigkeiten besitzen. Eine andere bedeutende Untergruppe der ILs stellen die sogenannten protischen ionischen Flüssigkeiten (PIL) dar. Diese entstehen durch die Kombination einer Brønsted–Säure mit einer Brønsted–Base. Es kommt zu einem Protonentransfer von der Säure zur Base, wodurch sich Anion bzw. Kation bilden. In der Flüssigkeit entstehen also Protonenakzeptor- und Protonendonorstellen. In der Folge eröffnet sich dadurch die Möglichkeit zum Aufbau eines H–Brücken–Netzwerks.[238] Man sollte daher erwarten, dass Struktur und Eigenschaften dieser IL–Familie in noch höherem Maße durch H–Brücken bestimmt werden, als dies bei den zuvor untersuchten Imidazolium–ILs festzustellen war. In diesem Kapitel soll nun das Methodenspektrum dieser Arbeit auf die PILs angewandt werden, um solche Einflüsse zu charakterisieren und mit anderen IL–Klassen zu vergleichen.

Die Bildung einer PIL aus Brønsted–Säure und -Base gibt die Reaktionsgleichung 6.1 wieder. Um wirklich von einer ionischen Flüssigkeit sprechen zu können, sollte das Gleichgewicht dieser Reaktion nahezu vollständig auf der rechten Seite liegen. Eine entsprechend hohe Tendenz zum Protonentransfer ist am ehesten durch Kombination von starken Brønsted–Säuren mit starken Basen zu erwarten. Typische Kationen einer PIL sind demzufolge u.a. primäre, sekundäre oder tertiäre Ammoniumionen, Derivate des Guanidiniums, aber auch Imidazolium–Kationen, die an der Stickstoffposition ein Proton tragen. Als Anionen dienen oft NO_3^-, HSO_4^-, CF_3COO^-, Carboxylate, aber auch NTf_2^-.



$$B \quad + \quad AH \quad \leftrightarrows \quad HB^+ \quad + \quad A^- \tag{6.1}$$

Gleichwohl ist das Vorhandensein geringer Mengen neutraler Spezies nicht auszuschließen, so dass eine PIL gewissermaßen eine Mischung darstellt. Nach MacFarlane et al.[239] handelt es sich jedoch per Definition noch um eine IL, wenn die Mischung typische IL–Eigenschaften zeigt. Einen quantitativen Richtwert schlugen MacFarlane und Seddon wenig später vor[3], demzufolge bei einem Anteil von weniger als 1% neutraler Spezies in der Flüssigkeit von einer „reinen ionischen Flüssigkeit“ die Rede sein kann. Um einen möglichst vollständigen Protonentransfer und damit eine Verschiebung des Gleichgewichts nach rechts zu erzielen, ist es von Vorteil, wenn die pK_a–Werte von Säure und Base eine möglichst hohe Differenz aufweisen.[240] Allerdings werden

diese in wäßriger Lösung bestimmt und nicht in der reinen Substanz. Eine andere Darstellung, um den Ionisierungsgrad (ionicity) einer IL bzw. PIL zu ermitteln, ist der sog. Walden–Plot, eine doppelt–logarithmische Auftragung der Äquivalentleitfähigkeit gegen die inverse dynamische Viskosität (oder auch Fluidität).[241] Bei idealem Walden–Verhalten (für eine wäßrige KCl–Lösung) resultiert eine Gerade mit dem Anstieg eins. Die meisten PILs liegen in diesem Diagramm unterhalb dieser Linie, d.h. mit steigender Viskosität nimmt ihre Äquivalentleitfähigkeit stärker ab, als dies gemäß der Waldenschen Regel zu erwarten wäre.[242] Im Englischen hat sich dafür der Begriff „poor ionic liquids“ etabliert. Die Ursachen dafür sind zweifellos in der Struktur dieser Flüssigkeiten zu suchen. Es ist hingegen noch nicht vollständig geklärt, inwiefern unvollständiger Protonentransfer, Aggregatbildung oder andere Phänomene dieses Verhalten erklären. Wichtige, davon beeinflusste physikalische Eigenschaften sind z.B. in [243, 242, 244] untersucht worden (vgl. auch die Tabellen A.2 und A.3 in Anhang A.2.). Eine Übersicht zu speziellen Anwendungen protischer ILs gibt [245].

6.1. H–Brücken–Netzwerke – Ähnlichkeiten mit Wasser

Das bereits angesprochene H–Brückennetzwerk in protischen ILs bewirkt einige ungewöhnliche Eigenschaften dieser Verbindungen. Dabei findet man eine Reihe von Analogien zu den Eigenschaften des Wassers. Die in dieser Hinsicht am besten untersuchte PIL ist Ethylammoniumnitrat $[EtNH_3][NO_3]$. Bereits in den 80er Jahren stellten Evans et al. fest, dass diese PIL als Lösungsmittel ähnlich dem Wasser die Mizellbildung oberflächenaktiver Substanzen begünstigt.[246, 247] Sie schlossen auf ein ähnliches solvophobes Verhalten beider Lösungsmittel. Dieses zeigt sich auch beim Lösen unpolarer Gase in $[EtNH_3][NO_3]$. Deren Phasentransfer von der IL nach Cyclohexan ist mit ähnlichen Enthalpie- und Entropieänderungen verknüpft wie der Phasentransfer von Wasser nach Cyclohexan.[248]. Ferner zeigen Flüssigkristalle in $[EtNH_3][NO_3]$ vergleichbare Phasenübergänge wie in Wasser.[249]

Diese interessanten Befunde bilden den Ausgangspunkt für die ferninfrarotspektroskopische Untersuchung einiger protischer ILs, um detaillierten Einblick in die Struktur des H–Brückennetzwerks zu erhalten. Die Abbildung 6.1 zeigt die Ferninfrarotspektren von $[EtNH_3][NO_3]$, Propylammoniumnitrat $[PrNH_3][NO_3]$ und Dimethylammoniumnitrat $[Me_2NH_2][NO_3]$ zwischen 30 und 600 cm^{-1} im Vergleich. Wie schon im Falle der Imidazolium–ILs erkennt man Gemeinsamkeiten in allen Spektren, aber auch auffällige Unterschiede. Letztere können ihrerseits wieder von schwachen intramolekularen Schwingungen der Kationen stammen (da das Anion stets gleich ist) oder auch von spezifischen Anion–Kation–Wechselwirkungen.

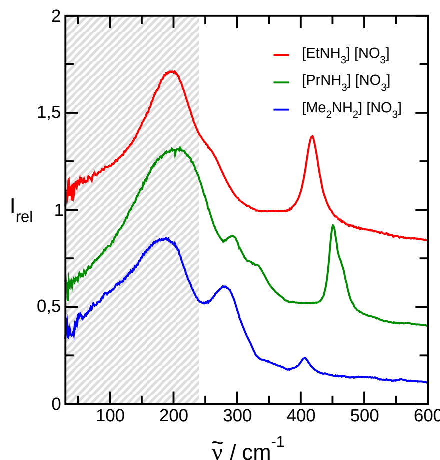


Abbildung 6.1.: Ferninfrarotspektren der drei PILs $[EtNH_3][NO_3]$, $[PrNH_3][NO_3]$ sowie $[Me_2NH_2][NO_3]$ bei 353 K. Grau dargestellt der Bereich der intermolekularen Wechselwirkungen.

Gemäß der Vorgehensweise dieser Arbeit werden nun abermals die berechneten Schwingungsfrequenzen von IL–Aggregaten $([C][NO_3])_x$ (mit x = 1,2,3,4,6) genutzt, um die experimentellen Ergebnisse interpretieren zu können. Es erfolgen DFT–Rechnungen mit dem B3LYP–Dichtefunktional auf einem 6-31+G*–Basissatz. Die Clusterenergien und Bindungsenergien sind der Tabelle A.6 in Anhang A.5. zu entnehmen. In Abbildung 6.2 sind am Beispiel von $[Me_2NH_2]$ $[NO_3]$ die berechneten Frequenzen von Clustern verschiedener Größe dem gemessenen Spektrum gegenübergestellt. Daraus geht hervor, dass die Hauptmerkmale des experimentellen Spektrums durch die um die harmonische Näherung korrigierten Clusterfrequenzen gut wiedergegeben werden.

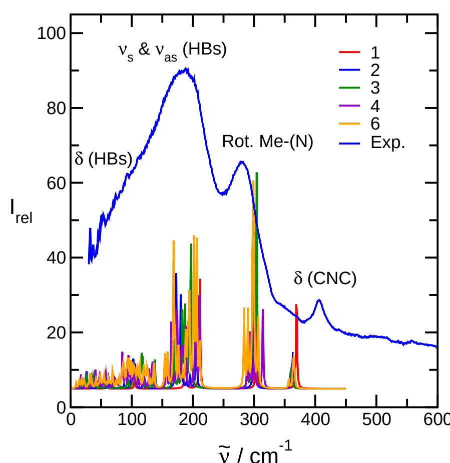


Abbildung 6.2.: Gemessenes FIR–Spektrum von $[Me_2NH_2][NO_3]$ im Vergleich zu auf B3LYP/6-31+G*–Niveau berechneten Schwingungsmoden von Clustern $([Me_2NH_2][NO_3])_x$ mit x = 1,2,3,4,6.

Unterhalb von 250 cm^{-1} findet man ausschließlich intermolekulare Schwingungen von Wasserstoffbrücken zwischen Anion und Kation. Dieser Bereich ist in Abb. 6.1 grau markiert. Gleichzeitig können mit diesen Informationen nun die in Abbildung 6.3 gezeigten entfalteten Schwingungsspektren aller drei PILs durch Zuordnung der Einzelbeiträge erklärt werden.

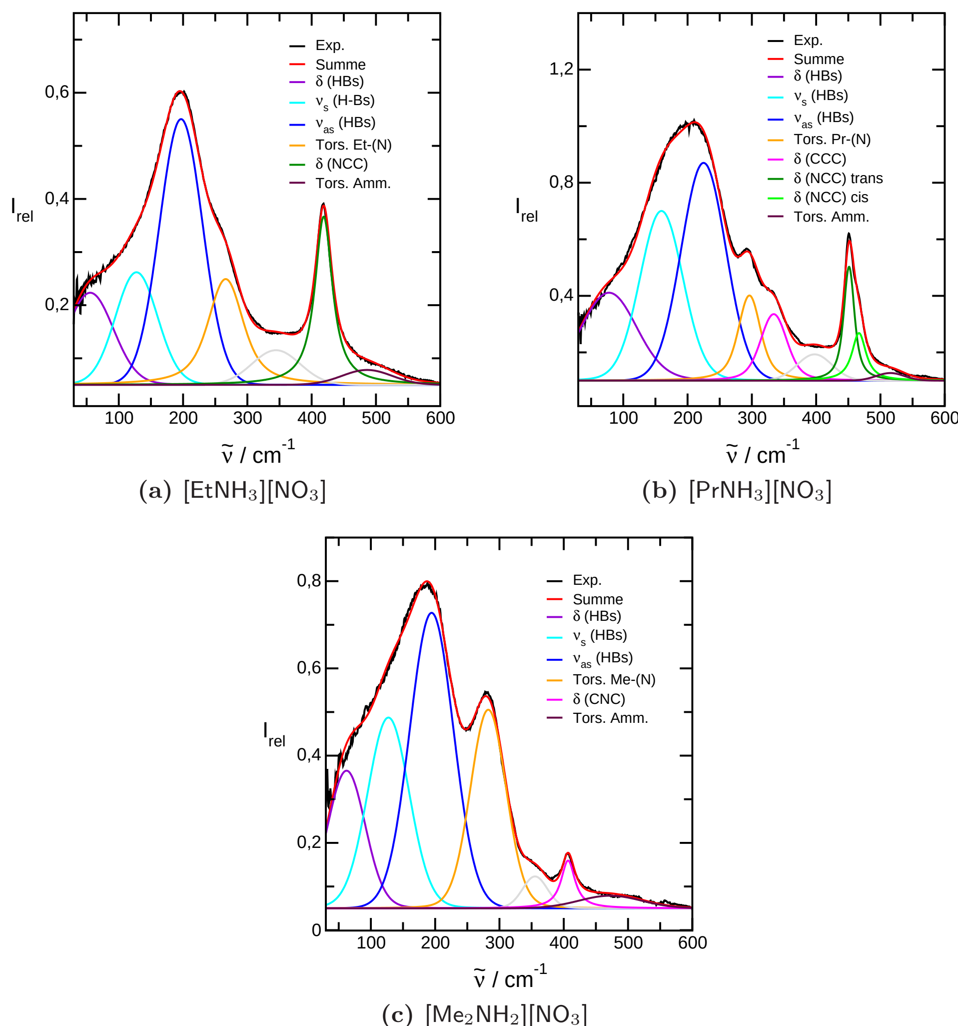


Abbildung 6.3.: Entfaltete Ferninfrarotspektren von $[EtNH_3][NO_3]$, $[PrNH_3][NO_3]$ und $[Me_2NH_2][NO_3]$

Oberhalb von 250 cm^{-1} befinden sich intramolekulare Schwingungen der Kationen. Dazu gehören u.a. Torsionsmoden wie diejenige der Ammoniumgruppen, in allen ILs zu finden bei ca. 500 cm^{-1}. Auch die einzelnen Alkylketten weisen Torsionsmoden auf, in $[EtNH_3][NO_3]$ bei 266 cm^{-1}, in $[PrNH_3][NO_3]$ bei 296 cm^{-1} und in $[Me_2NH_2][NO_3]$ bei 283 cm^{-1}. Andere intramolekulare Beiträge sind Deformationsschwingungen geschuldet. Im Falle von $[EtNH_3][NO_3]$ handelt es sich um die δ(NCC)–Deformationsschwingung bei 419 cm^{-1}. Diese ist bei $[PrNH_3][NO_3]$ in

zwei Banden (451 bzw. 467 cm^{-1}) aufgespalten, da von diesem Kation ein *cis*– und ein *trans*–Konformer existieren. In $[Me_2NH_2][NO_3]$ ist diese Schwingung nicht möglich, stattdessen tritt eine δ(CNC)–Deformationsschwingung bei 407 cm^{-1} auf. Schließlich findet man bei $[PrNH_3][NO_3]$ eine weitere Deformationschwingung bei 334 cm^{-1}, die innerhalb der Propylseitenkette stattfindet und als δ(CCC) bezeichnet wird. Zum besseren Verständnis der Bezeichnungen sind die einzelnen Schwingungen in Abbildung 6.4 durch Pfeile gekennzeichnet.

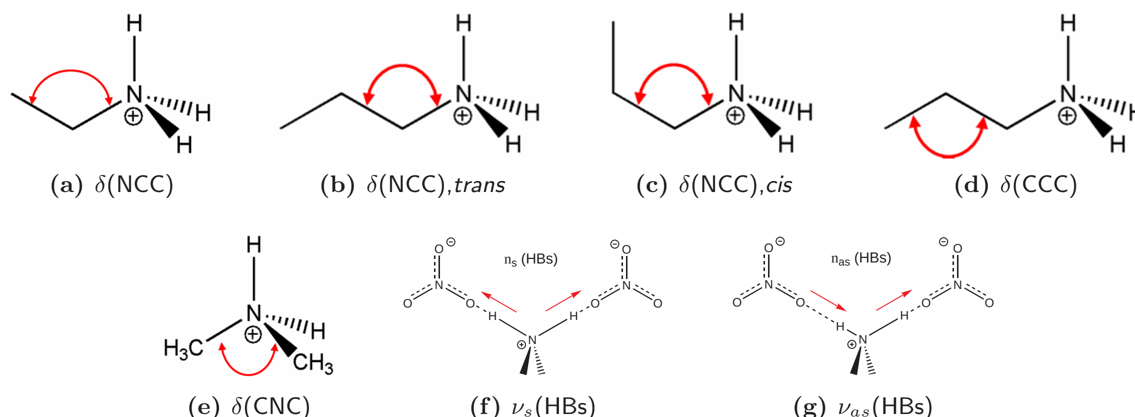


Abbildung 6.4.: Schematische Darstellung verschiedener intra- und intermolekularer Schwingungen von $[EtNH_3][NO_3]$, $[PrNH_3][NO_3]$ und $[Me_2NH_2][NO_3]$ im FIR–Spektrum zwischen 30 und 600 cm^{-1}. Gebogene Pfeile kennzeichnen Deformations-, gerade Pfeile Streckschwingungen.

Entscheidend für die weitere Diskussion ist der Frequenzbereich unterhalb von 250 cm^{-1}. Die Spektren aller Alkylammoniumnitrate können hier in je drei Einzelbeiträge zerlegt werden. Wie schon bei den Imidazolium–ILs zuvor lassen sich diese mithilfe der Berechnungen Streck- und Deformationsschwingungen von H–Brücken zuordnen. Die Moden mit der kleinsten Wellenzahl (zw. 55 und 78 cm^{-1}) entsprechen dabei wieder den Deformationsschwingungen δ(HBs). Anders als bei den meisten Imidazolium–ILs können bei den Streckschwingungen nun jedoch zwei Beiträge unterschieden werden, wobei die Banden mit den größten Wellenzahlen (zw. 195 cm^{-1} und 226 cm^{-1}) asymmetrische Streckschwingungen repräsentieren und die mittleren Moden zwischen 128 und 158 cm^{-1} dementsprechend symmetrische Streckschwingungen darstellen. Das Auftreten zweier solcher Streckschwingungen hängt damit zusammen, dass die Kationen aller hier untersuchten PILs über mindestens zwei Protonendonorstellen verfügen (siehe Abb. 6.4). So wie von intramolekularen Schwingungen bekannt, besitzen auch hier die asymmetrischen Streckschwingungen höhere Intensitäten als die symmetrischen.

Anhand der Wellenzahlen der intermolekularen Beiträge sind nun einige wichtige Schlussfolgerungen zur Stärke der H–Brücken in PILs möglich. Dazu kann die Differenz der asymmetrischen und symmetrischen Streckschwingung genutzt werden, wenn diese gekoppelt sind. Für $\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$ erhält man in allen drei PILs etwa gleiche Werte zwischen 65 und 69 cm^{-1} was auf eine vergleichbare Stärke der Wasserstoffbrücken in diesen Flüssigkeiten hindeutet.

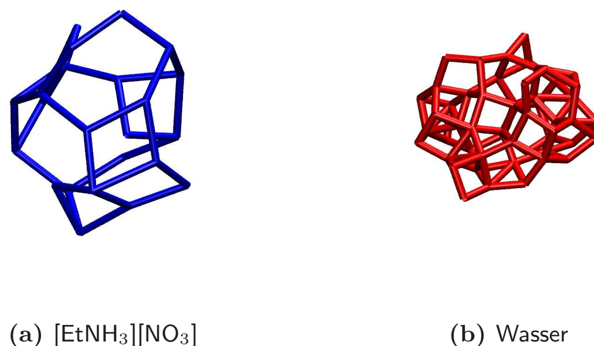
PIL	ν_{as} / cm^{-1}	ν_s / cm^{-1}	$\Delta\nu$ / cm^{-1}
$[EtNH_3][NO_3]$	196.7	127.8	68.9
$[PrNH_3][NO_3]$	225.2	159.6	65.6
$[Me_2NH_2][NO_3]$	194.8	127.3	67.5

Tabelle 6.1.: Asymmetrische (ν_{as}) und symmetrische (ν_s) Streckschwingungsfrequenzen sowie deren Differenz $\Delta\nu$ für die drei untersuchten PILs.

Die entsprechenden Daten enthält Tabelle 6.1. Die hier gemessenen Wellenzahlen der Streckschwingungen von H–Brücken liegen zwischen 130 cm^{-1} und 230 cm^{-1}. In den im vorigen Kapitel untersuchten imidazolium–basierten ILs wurden stets Werte zwischen 60 und 120 cm^{-1} gefunden. Folgt man nun dem Argument, dass diese Zahlen ein direktes Maß für die Stärke von H–Brücken sind, so kann konstatiert werden, dass die Wasserstoffbrücken in protischen ILs insgesamt deutlich stärker sind als in den Imidazolium–ILs. Im Lichte dieser neuen Erkenntnisse soll nicht verschwiegen werden, dass der Titel der aus dieser Arbeit hervorgegangenen Publikation in [212] dahingehend revidiert werden sollte, bei Imidazolium–ILs sehr wohl von lokalen und gerichteten, nicht jedoch von starken H–Brücken zu sprechen.

Wichtige Hinweise auf die Stärke der H–Brücken ermöglicht ein Vergleich mit den FIR- bzw. THz–Spektren von Wasser und Eis. Im Bereich bis 250 cm^{-1} weist auch Wasser charakteristische Banden auf, wenngleich die Interpretation dieser Spektren schwierig ist und immer noch Gegenstand weiterer Forschungen. So finden Gaiduk et al.[250] durch Vergleich experimenteller Daten mit theoretischen Modellen z.B. bei ca. 200 cm^{-1} Beiträge, die als kollektive translatorische Moden der wasserstoffverbrückten H_2O–Moleküle aufgefasst werden können. Auch in der Eismodifikation I_h existieren bei 263 K eine kleine Bande bei 155 cm^{-1} sowie eine weitere, stärker ausgeprägte bei 215 cm^{-1}, welche dem tetraedrischen H–Brückennetzwerk zuzuschreiben sind.[251] In Raman–Spektren flüssigen Wassers können zwischen 40 und 60 cm^{-1} Deformationsschwingungen der H–Brücken auftreten, die aus Translationsbewegungen der Moleküle quer zum Vektor der H–Brücke resultieren.[252] Im Ferninfrarotspektrum von flüssigem Wasser wird die Bande, welche intermolekulare Wechselwirkungen repräsentiert, auch als Konnektivitätsbande bezeichnet. In einer Arbeit von Brubach et al. [253] konnte diese mit einer Summe aus vier Gauß–förmigen Beiträgen angepasst werden. Diese liegen über den gesamten vermessenen Temperaturbereich konstant bei 88, 130, 195 und 251 cm^{-1}. Die Bande mit der größten Wellenzahl steht dabei für Wassermoleküle, die in der Lage sind, die größtmögliche Zahl an H–Brücken auszubilden. Als Fazit aus diesen Arbeiten kann festgehalten werden, dass die hier für PILs gemessenen Banden zw. 55 und 78 cm^{-1}, 128 und 158 cm^{-1} sowie zw. 195 und 226 cm^{-1} im Wesentlichen denjenigen entsprechen, die für Wasser und Eis gefunden wurden. Dies kann als Beleg für vergleichbar starke H–Brücken und ähnliche Netzwerkstrukturen in Wasser und Alkylammoniumnitraten dienen.

Trotz der bereits angesprochenen qualitativen Ähnlichkeiten in den Eigenschaften von Ethylammoniumnitrat und Wasser weisen beide Substanzen quantitative Unterschiede in ihrem Verhalten auf. So ist bei der Mizellbildung in diesen Lösungsmitteln die kritische Mizellkonzentration in $[EtNH_3][NO_3]$ fünf- bis zehnmal größer als in Wasser und die freie Energie des Übergangs einer Methylengruppe der oberflächenaktiven Substanz aus der Bulkphase in das Innere der Mizelle nur etwa halb so groß.[246] Auch die in [248] gefundenen Enthalpie- und Entropieänderungen beim Phasentransfer unpolarer Gase sind im Falle von $[EtNH_3][NO_3]$ allenfalls halb so groß. Beide Flüssigkeiten bilden zwar ein Netzwerk aus Wasserstoffbrücken aus, offenbar ist die Nahstruktur desselben aber verschieden. Während Wasser mit je zwei Donor- und Akzeptorstellen für H–Brücken ein tetraedrisches Netz aufbaut, besitzt das $[EtNH_3]^+$–Kation lediglich drei Protonendonormöglichkeiten. Darüber hinaus ist das NO_3^-–Anion planar gebaut. Als Folge davon ergibt sich eine andere Nahordnung im Netzwerk. Die deutlich geringeren Wärmekapazitäten der Lösungen von Alkoholen in $[EtNH_3][NO_3]$ gegenüber deren wäßrigen Lösungen spiegeln diese Unterschiede wider.[254] Die berechneten Cluster von $[EtNH_3][NO_3]$ und Wasser bieten die Möglichkeit, dies zu veranschaulichen, wie in Abbildung 6.5 geschehen. Man erkennt deutlich die Tetraederstruktur des Wassers, die bei der IL fehlt.



(a) $[EtNH_3][NO_3]$ (b) Wasser

Abbildung 6.5.: Netzwerkstrukturen von $[EtNH_3][NO_3]$ und Wasser als Ergebnis von DFT–berechneten Aggregaten. Blaue Linien: Verbindungen zwischen den N–Atomen des Anions und Kations, rote Linien: O···O–Abstände zwischen Wassermolekülen.

Als Folge des kompakten H–Brücken–Netzwerks wird für die hier diskutierten PILs eine Aggregation von Ionen beobachtet, die auch in der Gasphase nachweisbar ist. So wurden für $[EtNH_3][NO_3]$ in ESI–Massenspektren größere Aggregate nachgewiesen, wobei sich im positiven Modus dasjenige aus 8 Kationen und 7 Anionen als das häufigste erwies.[255] Andere Arbeiten zeigen, dass im Gegensatz dazu bei Imidazolium–ILs kleinere Aggregate wie $C_2A_1^+$ oder $C_3A_2^+$ bevorzugt auftreten.[256, 123] Thermochemische Berechnungen von PIL–Aggregaten legen nahe, dass die Struktur von $C_8A_7^+$ in $[EtNH_3][NO_3]$ sowohl aus enthalpischen wie auch aus entropischen Gründen bevorzugt ist, da in dieser Geometrie die maximal mögliche Zahl von H–Brücken ausge-

bildet werden kann.[217] Dieses Aggregationsphänomen in PILs kann eine mögliche Erklärung für ihre vergleichsweise schlechtere elektrische Leitfähigkeit und die damit verbundene Einstufung als „poor ionic liquids“ sein.

An dieser Stelle kann folgendes Resümee gezogen werden: Die Wasserstoffbrücken von Alkylammoniumnitraten als typische Vertreter der Klasse der PILs können im Ferninfrarotspektrum direkt in Form von asymmetrischen und symmetrischen Streckschwingungen sowie Deformationsschwingungen beobachtet werden. Die Stärke der H–Brücken ist größer als in Imidazolium–ILs. Die Spektren weisen Ähnlichkeiten mit denen des Wassers auf, ein Zeichen für die Bildung von Netzwerkstrukturen. Anders als im Wasser sind diese jedoch nicht tetraedrisch aufgebaut, was in quantitativ unterschiedlichen thermodynamischen Eigenschaften dieser Flüssigkeiten reflektiert wird.

6.2. Variation des Verhältnisses zwischen Coulomb–Kräften und H–Brücken

Es soll nun der Versuch unternommen werden, die bisher im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse zur Bedeutung von Wasserstoffbrücken in ionischen Flüssigkeiten zusammenzuführen. Es ist deutlich geworden, dass durch Ein- und Ausschalten von H–Brücken an bestimmten Positionen einer Imidazolium–IL deren Eigenschaften (Schmelzpunkt und Viskosität) maßgeblich beeinflusst werden. Am Beispiel Verdampfungsenthalpie wurde das Zusammenspiel verschiedener Kohäsionskräfte diskutiert. Protische ILs wiederum weisen Netzwerke von H–Brücken auf, die dem des Wasser ähneln. Im folgenden sind noch einmal alle hier festgestellten Aspekte aufgeführt, welche die Stärke der Kation–Anion–Wechselwirkung über H–Brücken bestimmen:

- Die H–Brückenstärke variiert bei identischem Kation mit der Wahl des Anions.
- Die H–Brücke in der C(2)–Position des Imidazoliumrings ist deutlich stärker als jene in C(4,5)–Position. Ihre Ausschaltung senkt den Anteil von H–Brücken an der gesamten Kohäsionsenergie entscheidend.
- Durch Variation von Anzahl der H–Brücken und ihrer Position am Imidazoliumring lässt sich ihr Beitrag zur Gesamtwechselwirkung steuern.
- Protische ILs verfügen im Vergleich zu Imidazolium–ILs über wesentlich stärkere H–Brücken.

Fügt man all diese Punkte zu einem Gesamtbild zusammen, so ist zu erwarten, dass durch eine geschickte Kombination von Kation und Anion insbesondere das Verhältnis von Coulomb–Kräften und Wasserstoffbrücken gezielt gesteuert werden kann. Dies wiederum ermöglicht es, gewisse IL–Eigenschaften in eine bestimmte Richtung zu lenken. Daraus erwächst die Chance, eine ionische Flüssigkeit zu einem echten „designer solvent“ zu machen.

In diesem Abschnitt werden vier verschiedene ILs diskutiert, in denen gemäß den o.g. Punkten signifikante Unterschiede hinsichtlich des Beitrags von H–Brücken zur gesamten Wechselwirkungsenergie zu erwarten sind. In Abbildung 6.6 sind diese angegeben. Der Grundgedanke ist, Wasserstoffbrücken in der Reihenfolge von **1** bis **4** schrittweise zu stärken. IL **1** verfügt über ein schwach wechselwirkendes Anion (BF_4^-) und keine Möglichkeit zur H–Brücke in C(2)–Position am Ring. Diese ist dann in IL **2** möglich, das Anion bleibt gleich. Im Schritt zu IL **3** wird das schwach wechselwirkende BF_4^- durch NO_3^- ersetzt, welches stärker mit dem Kation interagiert (hinsichtlich dieses Unterschiedes vgl. auch Abb. 5.28). Schließlich erfolgt der Schritt von der aprotischen zur protischen IL **4**, indem bei gleichem Anion Propylammonium als Kation eingesetzt wird.

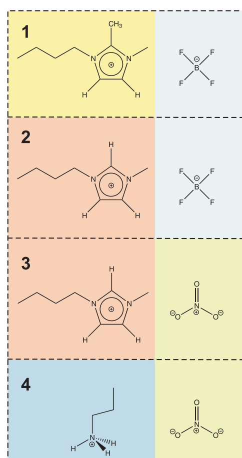


Abbildung 6.6.: Aprotische ILs $[C_4C_1mim][BF_4]$ **1**, $[C_4mim][BF_4]$ **2** und $[C_4mim][NO_3]$ **3** sowie die protische IL $[PrNH_3][NO_3]$ **4**. Gleiche Farben symbolisieren gleiche Anionen oder Kationen. Von **1** nach **4** sollte die H–Brückenstärke zunehmen.

Die FIR–Spektren in Abbildung 6.7 zeigen erwartungsgemäß eine Frequenzverschiebung des Maximums der Bande, die wie schon zuvor den Schwingungen intermolekularer H–Brücken zuzuordnen ist. Der Vorteil der Anionen BF_4^- und NO_3^- besteht darin, dass sie mit Ausnahme einer Deformationsschwingung von BF_4^- bei 520 cm^{-1} im gezeigten Spektralbereich zwischen 30 und 600 cm^{-1} keine Beiträge liefern. Neben den unterschiedlich starken intermolekularen Wechselwirkungen können demnach nur noch intramolekulare Schwingungen der Kationen zu Unterschieden in diesem Frequenzbereich führen.

Die Einzelbeiträge zu den FIR–Spektren werden nach der bisherigen Verfahrensweise anhand berechneter Schwingungsfrequenzen von IL–Clustern $([C][A])_x$ mit x = 1,2,3 und 4 zugeordnet. Diese Berechnungen erfolgten mit dem B3LYP–Dichtefunktional auf einem 6-31+G*–Basissatz. In der Abbildung 6.8 ist beispielhaft für die aprotische IL $[C_4mim][BF_4]$ und für die protische IL $[PrNH_3][NO_3]$ zu erkennen, dass das Experiment innerhalb der Genauigkeit der verwendeten DFT–Methode durch die berechneten Frequenzen gut wiedergegeben wird. Für die anderen bei-

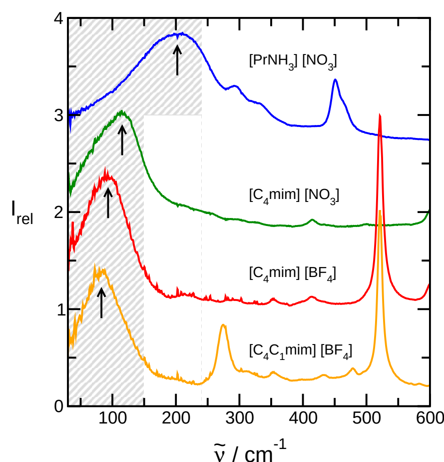
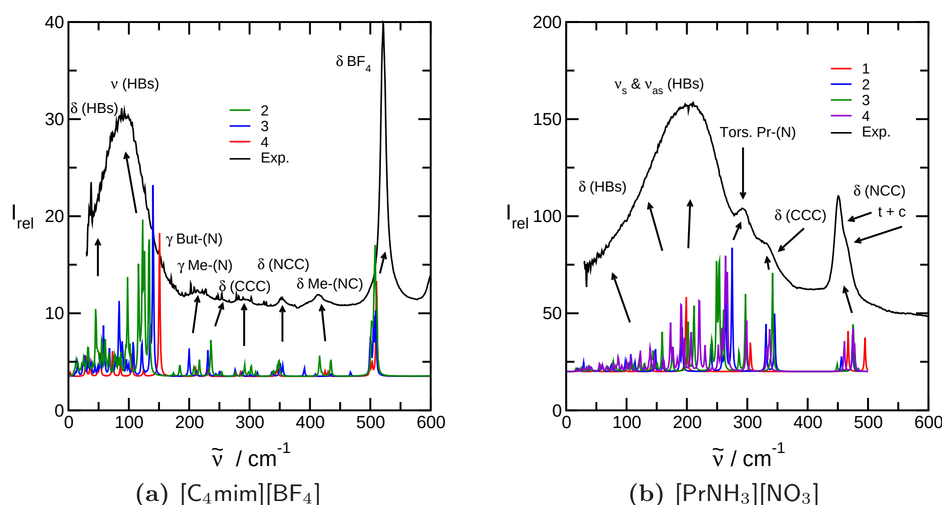


Abbildung 6.7.: Ferninfrarotspektren dreier aprotischer ILs und einer protischen IL bei 353 K. Die graue Fläche kennzeichnet den Bereich intermolekularer H–Brückenschwingungen, die Pfeile weisen auf die Verschiebung des Frequenzmaximums hin. Das Spektrum von $[PrNH_3][NO_3]$ entspricht dem in Abb. 6.1 gezeigten.

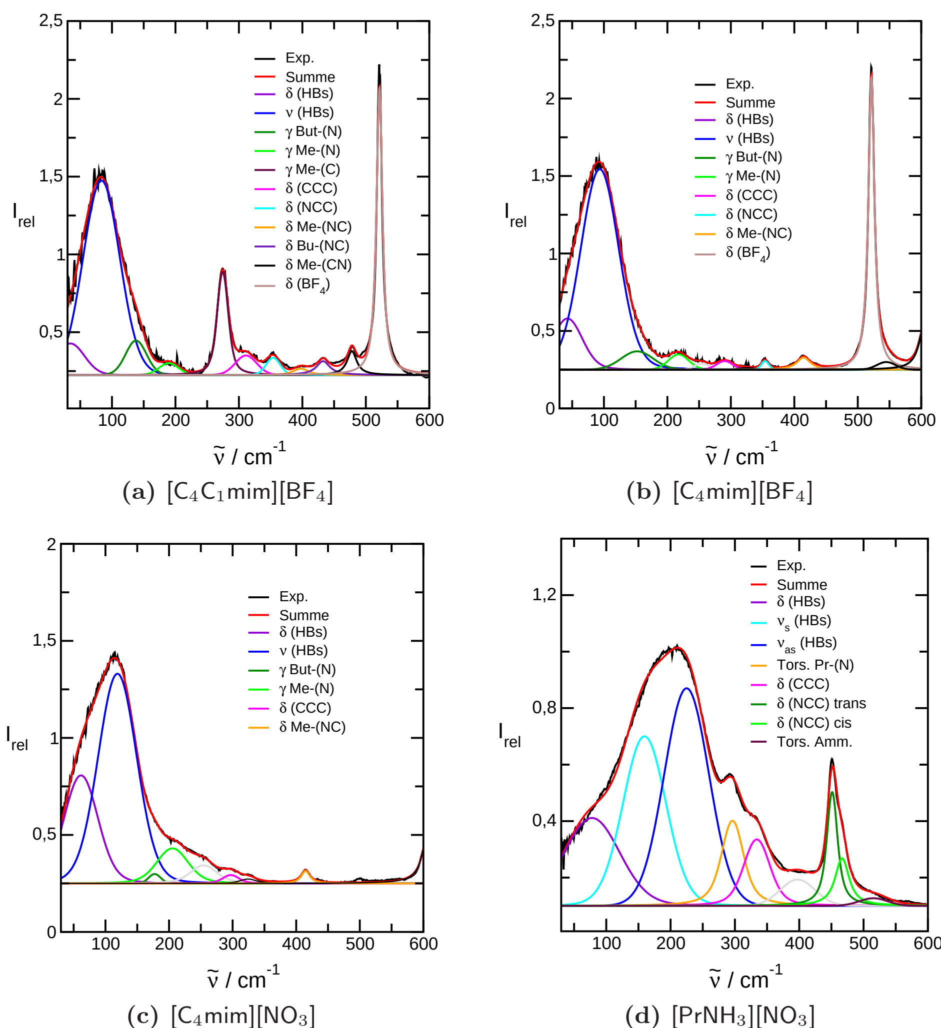
den Flüssigkeiten gilt das Entsprechende. Die entfalteten Spektren zeigt die Abbildung 6.9. Im Falle der aprotischen ionischen Flüssigkeiten können die Banden oberhalb von 150 cm^{-1} samt und sonders intramolekularen Schwingungen zugeordnet werden. Man findet zunächst out–of–plane–Deformationsschwingungen γ der Butyl– und Methylseitenketten am Imidazoliumring bei 140–155 cm^{-1} bzw. 190–215 cm^{-1}. Die out–of–plane–Deformationsschwingung der Methylgruppe in C(2)–Position befindet sich bei etwa 280 cm^{-1}.



(a) $[C_4mim][BF_4]$ (b) $[PrNH_3][NO_3]$

Abbildung 6.8.: Gemessenes Ferninfrarotspektrum von (a) $[C_4mim][BF_4]$ und (b) $[PrNH_3][NO_3]$ bei 353 K im Vergleich zu mit B3LYP/6-31+G* berechneten Schwingungsmoden von IL–Clustern $([C][A])_x$ mit x = 1,2,3,4.

Innerhalb des Butylrestes treten weitere Deformationsschwingungen δ(CCC) und δ(NCC) auf. Im Spektrum sind diese bei etwa 290–360 cm^{-1} lokalisiert. Schließlich existieren auch Deformationsschwingungen zwischen den Seitenketten und dem Ring, die hier zwischen 400 und 450 cm^{-1} liegen. Zum besseren Verständnis der Bezeichnungen sind die Schwingungen im Schema 6.10 noch einmal veranschaulicht. Auf die intramolekularen Schwingungen in $[PrNH_3][NO_3]$ wurde im vorangegangenen Abschnitt bereits eingegangen. Es handelt sich in Abb. 6.9(d) um das gleiche Spektrum.



(a) $[C_4C_1mim][BF_4]$ (b) $[C_4mim][BF_4]$

(c) $[C_4mim][NO_3]$ (d) $[PrNH_3][NO_3]$

Abbildung 6.9.: Enfaltete Ferninfrarotspektren der drei aprotischen ILs $[C_4C_1mim][BF_4]$, $[C_4mim][BF_4]$ und $[C_4mim][NO_3]$ sowie der protischen IL $[PrNH_3][NO_3]$ bei 353 K. Das Spektrum in (d) entspricht dem in Abb. 6.3 (b) gezeigten.

Unterhalb von 150 cm^{-1} liefert die Entfaltung der Spektren aller drei aprotischen ILs die zwei typischen Beiträge, die den Deformations– und Streckschwingungen der Wasserstoffbrücken geschuldet sind. Wie die Pfeile in Abb. 6.7 zeigen, nimmt dabei von **1** bis **3** die Wechselwirkungsstärke zu, was sich im Spektrum in einer Verschiebung zu größeren Wellenzahlen äußert.

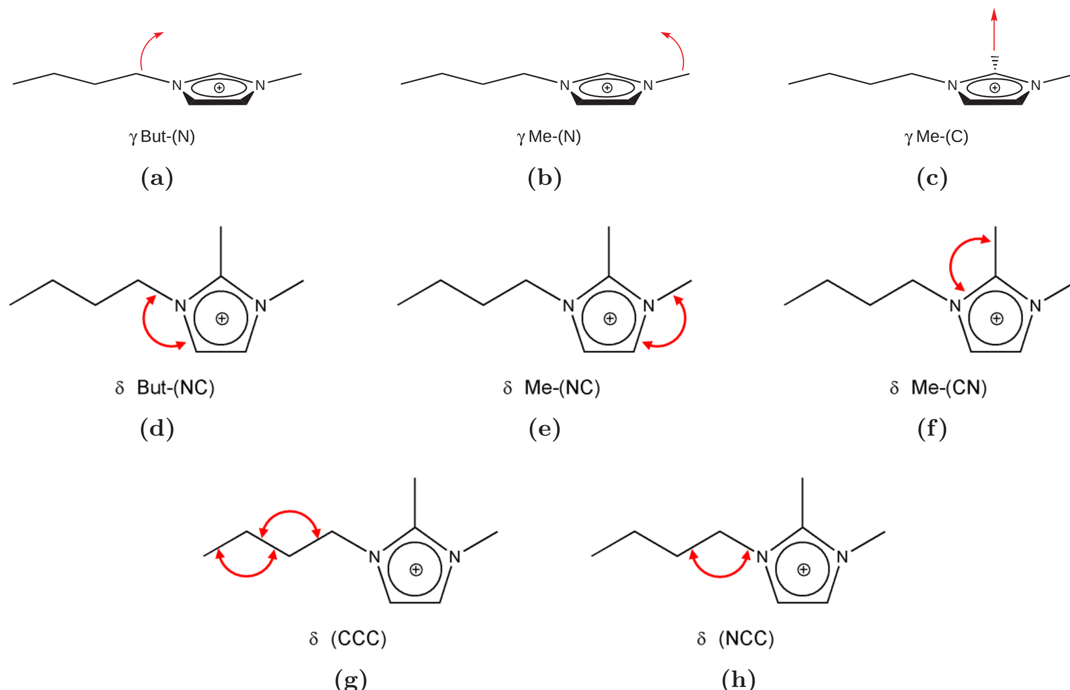


Abbildung 6.10.: Schematische Darstellung verschiedener intramolekularer Schwingungen von $[C_4C_1mim]^+$- und $[C_4mim]^+$–Kationen im FIR–Spektrum zwischen 150 und 600 cm^{-1}.

Dies wird also zunächst durch die Substitution einer Methylgruppe durch Wasserstoff erreicht und im nächsten Schritt mit dem Ersatz des schwach interagierenden BF_4^-–Anions durch das stark wechselwirkende NO_3^-. Allein dieser zweite Schritt führt zu einem Shift von ca. 25 cm^{-1} (genaue Werte der Maxima in Tab. 6.2). Auch hier zeigt sich noch einmal, dass die verschiedenen reduzierten Massen nicht für diese Frequenzverschiebung verantwortlich sein können, da sich die Massen eines Ionenpaars von $[C_4mim][BF_4]$ (226.1 amu) und $[C_4mim][NO_3]$ (201.2 amu) jeweils nur um 12% unterscheiden. Auf einen anderen wichtigen Aspekt soll an dieser Stelle ebenfalls noch eingegangen werden. Vergleicht man die Spektren von $[C_4C_1mim][BF_4]$ und $[C_4mim][BF_4]$, so sieht man die angesprochene Frequenzverschiebung als Folge der Methylierung, während die Intensität in diesem Bereich nahezu unverändert bleibt. Diese Situation war anders beim Vergleich der FIR–Spektren von $[C_2C_1mim][NTf_2]$ und $[C_2mim][NTf_2]$ in Kapitel 5.2. Dort führte die Methylgruppe zu einer drastischen Abnahme der Intensität unter 150 cm^{-1}. Der Grund für diesen Unterschied liegt in der Struktur der Anionen begründet. Das NTf_2^-–Anion bildet die H–Brücke zum Kation über dezidierte Wechselwirkungsstellen aus, nämlich die Sauerstoffatome der

S=O–Gruppen. Das führt zu einer strikt lokalen Wechselwirkung und den damit verbundenen Symmetriedefekten im Coulombnetzwerk und hat Auswirkungen auf den Absorptionsgrad dieser H–Brücke. Das BF_4^-–Anion hingegen verfügt über eine Tetraederstruktur und mithin nahezu sphärisch–symmetrische Ladungsverteilung. Für die zu bildende H–Brücke heißt das, dass es gleichgültig ist, von welcher Seite sich das Kation diesem Anion nähert. Als Folge davon verringert sich der lokale Charakter dieser Anion–Kation–Wechselwirkung, was sich in der Intensität der zugehörigen Schwingungsbande niederschlägt.

Im Vergleich zu den aprotischen ILs weist das Spektrum von $[PrNH_3][NO_3]$ deutlich höhere Frequenzen für die asymmetrischen und symmetrischen Streckschwingungen der H–Brücken auf. Deren Stärke ist, wie zuvor diskutiert mit der in Wasser vergleichbar. Offenbar erhöht sich in den vier hier betrachteten ILs der Anteil von Wasserstoffbrücken an der gesamten Kohäsionsenergie in der Flüssigkeit sukzessive in der Reihenfolge von **1** zu **4**. Hierzu folgen nun einige quantitative Betrachtungen.

In der Tabelle 6.2 sind die DFT–berechneten Bindungsenergien E_{B3LYP}, die Counterpoise–korrigierten Bindungsenergien E^{CP}_{B3LYP} sowie die mittleren Bindungenergien pro Ionenpaar E_{bin} für Monomere und Dimere der vier ILs angegeben. Daneben sind die aus der Entfaltung erhaltenen Maxima der Streckschwingungsbanden für die H–Brücken aufgeführt.

Spezies	E_{B3LYP} Hartree	E^{CP}_{B3LYP} Hartree	E_{bin} kJ/mol	$\Delta E^{(2)}_{n\to\sigma^*}$ kJ/mol	$\tilde{\nu}_{max}$ cm^{-1}
$([C_4C_1mim][BF_4])_1$	-887.203867083	-887.202601213	-325.86	-20.93	83.4
$([C_4C_1mim][BF_4])_2$	-1774.443915310	-1774.440310753	-371.95	-28.75	
$([C_4mim][BF_4])_1$	-847.882224413	-847.881729303	-341.14	-47.55	93.5
$([C_4mim][BF_4])_2$	-1695.790864970	-1695.787413011	-372.59	-73.75	
$([C_4mim][NO_3])_1$	-703.703057637	-703.702161297	-358.52	-111.30	119.0
$([C_4mim][NO_3])_2$	-1407.440647670	-1407.435899550	-399.97	-139.24	
$([PrNH_3][NO_3])_1$	-455.415799702		-470.44	-250.49	159.6
$([PrNH_3][NO_3])_2$	-910.873202342	-910.868775711	-519.01	-278.53	/225.2
$[C_4C_1mim]^+$	-462.511530961				
$[C_4mim]^+$	-423.184837884				
$[PrNH_3]^+$	-174.855934642				
BF_4^-	-424.566958005				
NO_3^-	-280.380771114				

Tabelle 6.2.: B3LYP/6-31+G*–berechnete Energien E_{B3LYP}, Counterpoise–korrigierte Energien E^{CP}_{B3LYP}, Bindungsenergien pro Ionenpaar E_{bin} sowie NBO–Delokalisierungsenergien $\Delta E^{(2)}_{n\to\sigma^*}$ für Monomere und Dimere der ILs **1**-**4**. Die Energien der Einzelionen sind ebenfalls aufgeführt. Letzte Spalte: Maxima der experimentellen Streckschwingungsfrequenzen von H–Brücken.

In der Abbildung 6.11 ist wieder zu erkennen, dass die Verschiebung der intermolekularen Bande mit einem Anstieg der Bindungsenergie für IL–Monomere und Dimere korreliert. Auch hier ist offensichtlich, dass diese Frequenzen die Wechselwirkungsstärke beschreiben. Ein genaueres Bild, woher dieser Anstieg der Wechselwirkungsenergie stammt, liefert eine NBO–Analyse der berechneten Aggregate. Die erhaltenen NBO–Delokalisierungsenergien sind in Tabelle 6.2 zu finden und ebenfalls in Abb. 6.11 gegen die intermolekularen Frequenzen aufgetragen. In diesem Fall erhält man einen nahezu linearen Zusammenhang. Daraus geht hervor, dass der Anstieg der Wechselwirkungsenergie hauptsächlich auf stärkere Wasserstoffbrücken zurückzuführen ist. Die Werte für IL–Dimere sind etwas größer als für IL–Monomere, jedoch nicht aufgrund eines kooperativen Effektes, sondern schlicht, weil die Zahl der H–Brücken größer ist.

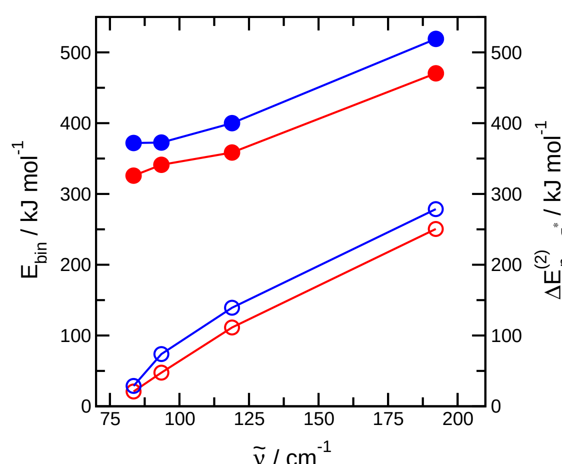


Abbildung 6.11.: Relation zwischen B3LYP/6-31+G*–berechneten Bindungsenergien E_{bin} (•) sowie NBO–Delokalisierungsenergien $\Delta E^{(2)}_{n\rightarrow\sigma^*}$ (○) und experimentellen intermolekularen Frequenzen. Für $[PrNH_3][NO_3]$ wird der Mittelwert aus ν_{as} und ν_s verwendet. Rot dargestellt sind IL–Monomere, blau IL–Dimere.

Noch deutlicher wird der Anstieg der Wechselwirkungsenergie durch H–Brücken durch die Auftragung in Abbildung 6.12(a). Vor allem fällt auf, dass die NBO–Delokalisierungsenergie in der Reihe von **1** bis **4** stärker zunimmt als die Gesamtbindungsenergie. Der Quotient aus beiden Größen ist in Abb. 6.12(b) daneben dargestellt. Das Verhältnis steigt stetig in der genannten Reihenfolge. Während also der Beitrag von Wasserstoffbrücken zur Gesamtbindungsenergie in $[C_4C_1mim][BF_4]$ gerade 6% beträgt, steigt er auf 15% in $[C_4mim][BF_4]$ und 33% in $[C_4mim][NO_3]$, um schließlich in der protischen IL $[PrNH_3][NO_3]$ sein Maximum von 53% zu erreichen.

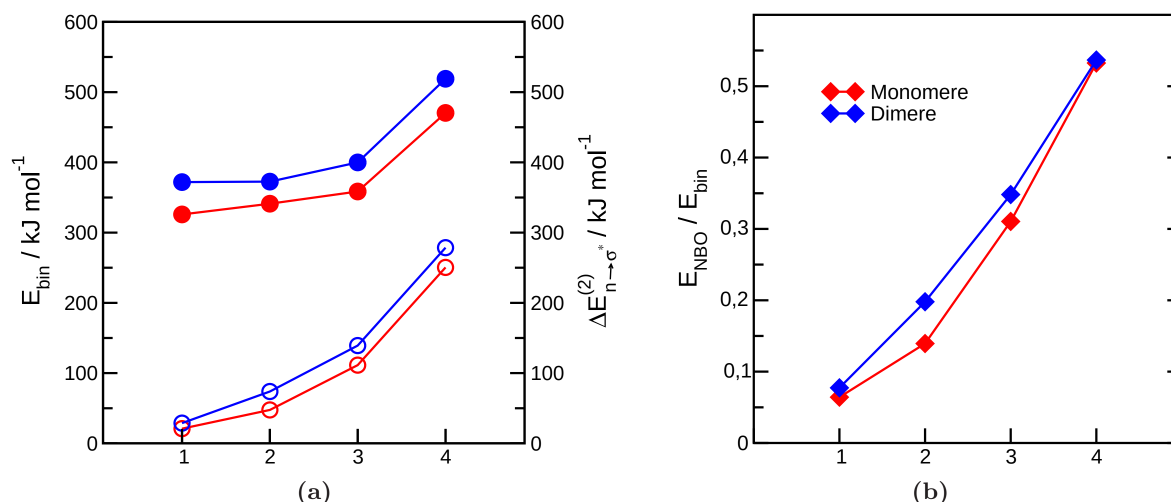


Abbildung 6.12.: (a) B3LYP/6-31+G*–berechnete Bindungsenergien E_{bin} (•) sowie NBO–Delokalisierungsenergien $\Delta E^{(2)}_{n\rightarrow\sigma^*}$ (○) für die ILs **1** bis **4**. (b) Quotient beider Energiewerte, der den Anteil der H–Brücken an der Gesamtbindungsenergie repräsentiert. Rot dargestellt sind IL–Monomere, blau IL–Dimere.

Als Fazit dieser Studie bleibt bestehen, dass das Verhältnis zwischen H–Brücken und Coulomb–Kräften in ionischen Flüssigkeiten gezielt variiert werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit konnten dafür die eingangs dieses Abschnitts genannten Kriterien identifiziert werden, nach denen Kation und Anion ausgewählt bzw. modifiziert werden sollten, um das entsprechende Ergebnis zu erzielen. Es ist zu erwarten, dass ein „Tuning“ dieser Anion–Kation–Wechselwirkungen in die eine bzw. andere Richtung auch die Eigenschaften der jeweiligen IL entsprechend „lenkt“. Die Bedeutung von Wasserstoffbrücken in protischen und imidazolium–basierten ILs zu berücksichtigen, ist ein wichtiger Schritt auf dem Weg hin zur IL als „designer solvent“, also deren Maßschneiderung für konkrete Anwendungen in Industrie und Technik.

7. Struktur–Dynamik–Beziehungen in ionischen Flüssigkeiten

7.1. Vergleich der IR- und NMR–Eigenschaften von ILs mit Imidazolium–Kation

Zwischenmolekulare Wechselwirkungen können nicht nur mithilfe der IR–Spektroskopie charakterisiert werden. Wasserstoffbrücken beeinflussen den elektronischen Gesamtzustand eines Moleküls (im Sinne der Quantenmechanik könnte man von einer „Störung“ sprechen), was sich nicht nur in den Schwingungsfrequenzen sondern auch in anderen spektroskopischen Eigenschaften wie den in der NMR–Spektroskopie untersuchten niederschlägt. Gegenstand dieses Abschnittes soll zum einen die Bestimmung solcher Zielgrößen mit der im Laufe dieser Arbeit stets angewandten Kombination aus experimentellen und theoretischen Methoden sein. Zum anderen soll untersucht werden, ob IR- und NMR–Eigenschaften ein konsistentes Bild hinsichtlich der Bedeutung von H–Brücken liefern.

Im Fokus dieser Untersuchung stehen wiederum imidazoliumbasierte ILs und dabei in erster Linie die Wechselwirkung über die C(2)–Position des Imidazoliumrings. Die Bedeutung einer Wasserstoffbrücke für die C—H–Streckschwingungsfrequenz und den Bindungsabstand r_{CH} wurde in Kapitel 5.1 bereits ausführlich diskutiert. Es sollen nun zwei NMR–Eigenschaften, nämlich die chemische Verschiebung der Ringprotonen $\delta\,^1H$ und die Deuteronenquadrupolkopplungskonstante χ_D (bei Austausch des Ringprotons durch Deuterium) betrachtet werden. Alle diese Größen, die in Abbildung 7.1 gezeigt sind, reagieren empfindlich auf die Bildung einer H–Brücke. Sie repräsentieren die chemische Umgebung der C—H–Bindung.

Es werden DFT–Berechnungen von Aggregaten der ILs $([C_n\text{mim}][SCN])_m$ auf dem B3LYP/6-31+G*–Niveau durchgeführt. Die Länge der Alkylkette am Ring wurde ebenso variiert ($n = 1, 2, 4, 6$) wie die Größe der Komplexe ($m = 1 - 6$). Auf den optimierten Geometrien aller Spezies werden der Gleichgewichtsabstand der C—H–Bindung r_{CH}, deren harmonische Streckschwingungsfrequenz $\tilde{\nu}_{CH}$, die ^1H–chemische Verschiebung der Ringprotonen relativ zu Tetramethylsilan (TMS, chemische Verschiebung 32.06 ppm) sowie die Deuteronenquadrupolkopplungskonstante für alle direkt am Ring befindlichen Protonen bzw. Deuteronen berechnet. Im Ergebnis führt eine stärker werdende Wechselwirkung zwischen C—H–Bindung und Anion zur Rotverschiebung der Streckschwingungsfrequenz, kleineren Quadrupolkopplungskonstanten χ_D, tieffeldverschobenen $\delta\,^1H$–Werten und einer Aufweitung des Bindungsabstandes. Dabei haben

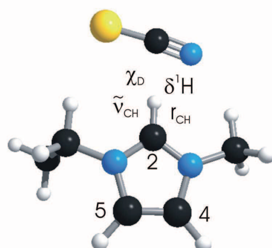


Abbildung 7.1.: DFT–berechnetes Ionenpaar von [C_2mim][SCN] mit den hier diskutierten IR- und NMR–spektroskopischen Eigenschaften der C—H–Ringbindungen.

bereits geringe Änderungen im Bindungsabstand merkliche Auswirkung auf die chemische Verschiebung. Diese Tendenz wird auch durch kooperative Effekte in den Aggregaten verstärkt. Als Resultat erhält man für alle Ringprotonen sämtlicher ILs [$C_n$mim][SCN] und obendrein Cluster der Größe m eine gewisse Werteverteilung. In der Abbildung 7.2 sind die Streckschwingungsfrequenz $\tilde{\nu}_{CH}$, die Quadrupolkopplungskonstante χ_D sowie der Bindungsabstand r_{CH} jeweils gegen die berechnete chemische Verschiebung der Ringprotonen aufgetragen. Die größten chemischen Verschiebungen und damit einhergehend die kleinsten Werte für $\tilde{\nu}_{CH}$ und χ_D sowie die größten Werte für r_{CH} liefern stets die Protonen in der C(2)–Position aufgrund der stärkeren Wechselwirkung mit dem Anion. Alle Werte der C(4,5)—H–Bindungen hingegen befinden sich in den drei Grafiken bei chemischen Verschiebungen von weniger als 9 ppm.

Entscheidend ist, dass diese Größen offenbar miteinander korreliert werden können. So reagieren Schwingungsfrequenz und chemische Verschiebung in gleicher Weise auf Veränderungen der elektronischen Umgebung. IR- und NMR–spektroskopische Eigenschaften der IL enthalten ganz offensichtlich die gleiche Information über die intermolekularen Wechselwirkungen in der Flüssigkeit. Eine Regression der Daten in Abb. 7.2(a) liefert einen kubischen Zusammenhang gemäß der Gleichung 7.1:

$$\tilde{\nu}_{CH} = A - B \cdot (\delta\, ^1H)^3 \tag{7.1}$$

Für die Konstanten erhält man die Werte $A = 3258.3$ cm^{-1} und $B = 0.227893$ cm$^{-1} \cdot$ ppm^{-3}. Dieser zunächst theoretische Zusammenhang ermöglicht es, durch Messung einer spektroskopischen Größe wie z.B. der chemischen Verschiebung Werte einer anderen Größe vorherzusagen. Dabei ist jedoch unbedingt zu beachten, dass die molekularen Prozesse, die mit NMR- oder IR–Spektroskopie detektiert werden, auf völlig verschiedenen Zeitskalen stattfinden. Die Messung der chemischen Verschiebung liefert einen Mittelwert für alle C(2)—H–Protonen einer Probe einerseits und alle C(4,5)—H–Protonen andererseits. Dagegen können im IR–Spektrum durch Entfaltung separate Banden für verschiedene Spezies einer Ringposition identifiziert werden.

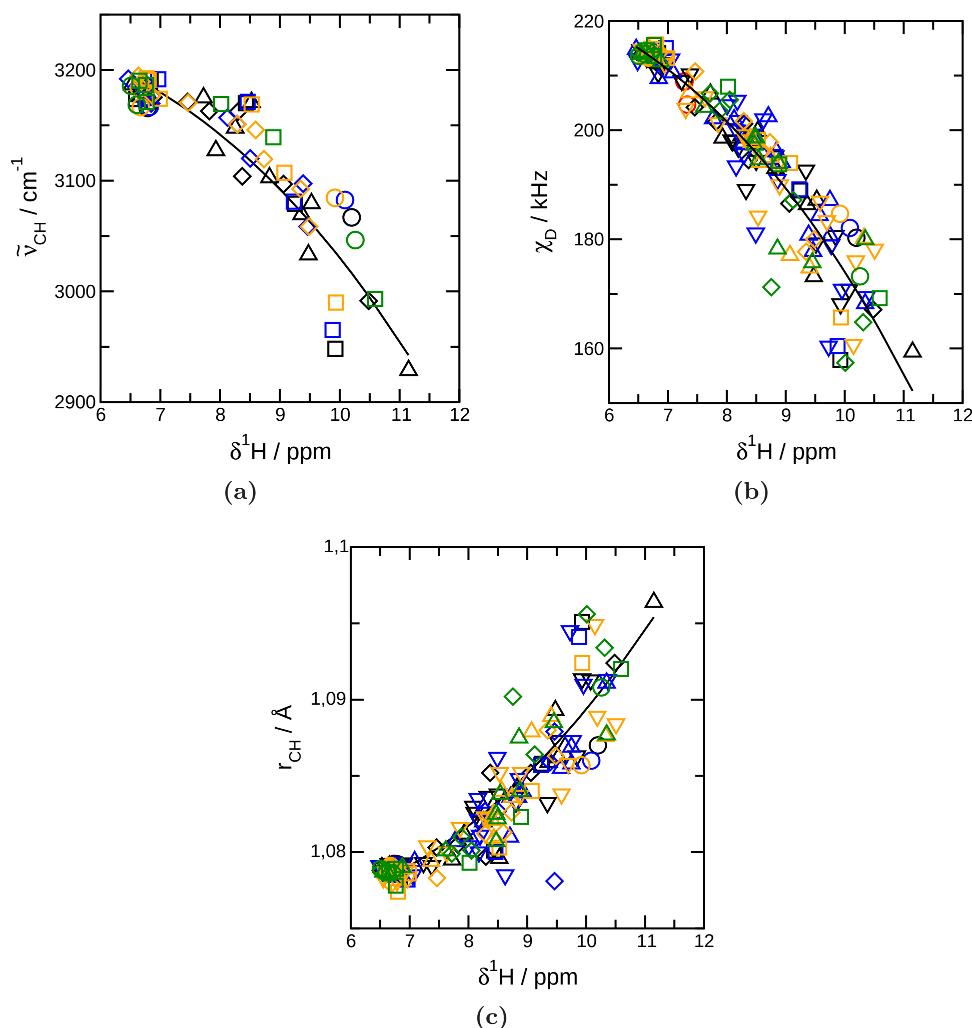


Abbildung 7.2.: Korrelation von B3LYP/6-31+G*–berechneten spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften von Aggregaten ([$C_n$mim][SCN])$_m$. Die Farben stehen für unterschiedliche Kettenlängen: Schwarz: $n = 1$; Blau: $n = 2$; Gelb: $n = 4$; Grün: $n = 6$; Die Symbole markieren verschiedene Clustergrößen: ○: $m = 1$ (Monomer); □: $m = 2$ (Dimer); ◊: $m = 3$ (Trimer); △: $m = 4$ (Tetramer); ▽: $m = 6$ (Hexamer). (a) Zusammenhang zwischen Schwingungsfrequenz und chemischer Verschiebung (b) Zusammenhang zwischen Quadrupolkopplungskonstante und chemischer Verschiebung (c) Zusammenhang zwischen Gleichgewichtsbindungsabstand und chemischer Verschiebung.

Das Schwingungsspektrum von [C_1mim][SCN] in Abbildung 7.3 soll hier als Beispiel dienen. Der Streckschwingungsbereich der Ringprotonen kann in fünf Beiträge zerlegt werden, wobei drei davon den C(2)—H–Schwingungen zugeordnet werden können und die zwei anderen den C(4,5)—H–Schwingungen.[193] Die Messung der $\delta\,^1H$–chemischen Verschiebung ergibt 9.174 ppm für C(2)—H und 7.863 ppm für C(4,5)—H. Setzt man diese Zahlen in die Gleichung 7.1 ein, dann erhält man für die Frequenz der Streckschwingung eine Vorhersage $\tilde{\nu}_{pred}$ von 3082

cm^{-1} für C(2)—H und 3148 cm^{-1} für C(4,5)—H. Wie aus der Abb. 7.3 hervorgeht, stimmen diese vorhergesagten Werte erstaunlich gut mit den Mittelwerten $\tilde{\nu}_{avg}$ der jeweils im Experiment gefundenen Banden überein.

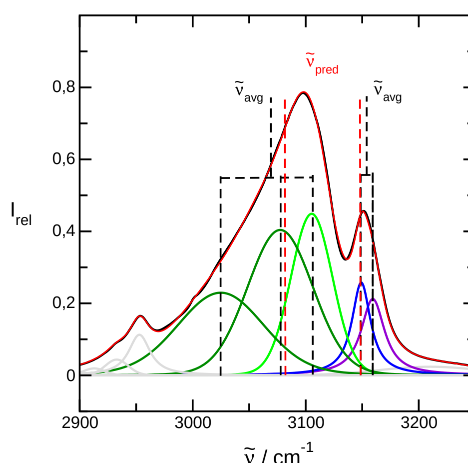


Abbildung 7.3.: C—H–Streckschwingungen des Imidazoliumrings von [C_1mim][SCN] im mittleren Infrarot. $\tilde{\nu}_{avg}$ bezeichnet die Mittelwerte der gefundenen Streckschwingungen von C(2)—H (grün) und C(4,5)—H (blau/violett) von 3069 cm^{-1} bzw. 3154 cm^{-1}. Rot dargestellt sind die gemäß Gleichung 7.1 aus gemessenen chemischen Verschiebungen vorhergesagten Frequenzen.

Ein wesentlicher Vorteil der in Abb. 7.2 vorgestellten Relationen ist, dass diese nicht nur für die dort berechneten ILs gültig sind, sondern auch für andere. Genauer gesagt sollten all diejenigen Imidazolium–ILs die Relation erfüllen, in denen lokale, gerichtete H–Brücken am Ring zu verschieden starken Wechselwirkungen führen. Als Beispiel für diese These soll nun die IL [C_2mim][NTf_2] dienen. In der Abbildung 7.4 ist analog zum vorherigen Beispiel der Streckschwingungsbereich der Ringprotonen dargestellt. Aus der Entfaltung resultieren zwei Beiträge für C(2)—H und zwei weitere für C(4,5)—H, deren Mittelwerte ebenfalls dargestellt sind. Für letztere erhält man 3115 bzw. 3166 cm^{-1} aus dem Experiment. Einsetzen in Gleichung 7.1 ergibt chemische Verschiebungen von 8.57 ppm für C(2)—H und 7.40 ppm für C(4,5)—H, die ausgezeichnet mit Literaturdaten dieser IL übereinstimmen (8.57 ppm und 7.39/7.34 ppm, [122]).

Anhand dieser Beispiele und der gezeigten Korrelation IR- und NMR–spektroskopischer Größen wird deutlich, dass beide Methoden den Einfluss von Wasserstoffbrücken in gleicher Weise widerspiegeln. Im folgenden Abschnitt soll die noch viel weiter gehende Bedeutung der anderen beiden Korrelationen in Abb. 7.2 diskutiert werden.

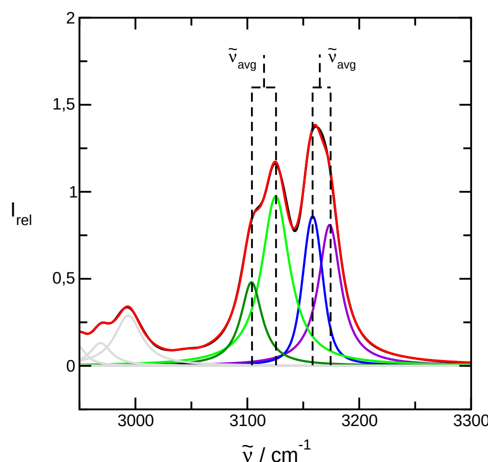


Abbildung 7.4.: C—H–Streckschwingungen des Imidazoliumrings von [C_2mim][NTf_2] im mittleren Infrarot. $\tilde{\nu}_{avg}$ bezeichnet die Mittelwerte der gefundenen Streckschwingungen von C(2)—H (grün) und C(4,5)—H (blau/violett) von 3115 cm^{-1} bzw. 3166 cm^{-1}.

7.2. NMR–Korrelationszeiten: Rotatorische Dynamik einzelner Teilchen

Neben konsistenten strukturellen Informationen über eine ionische Flüssigkeit bietet die NMR–Spektroskopie zusätzlich zur IR–Spektroskopie die Möglichkeit, die Einteilchen–Dynamik in diesen Systemen zu untersuchen. Wie im methodischen Teil beschrieben, ermöglicht die Messung der Spin–Gitter–Relaxationsrate R_1 verschiedener Kernspins die Berechnung einer molekularen rotatorischen Korrelationszeit nach der allgemeinen Beziehung:

$$R_1 = \frac{1}{T_1} = E_c^2 \cdot \tau_c \tag{7.2}$$

Die Form des zunächst allgemein formulierten Wechselwirkungsparameters E_c ist durch die Art des Kerns bzw. die zugrundeliegenden Relaxationsmechanismen gekennzeichnet. In dieser Arbeit soll im Experiment nur die Deuteronen–Relaxationsrate betrachtet werden, aber auch Aussagen zur ^{13}C–Relaxation getroffen werden. Für beide Kerne ist der Zusammenhang zwischen Relaxationsrate R_1 und Korrelationszeit τ_c wie folgt gegeben:

$$R_{^{13}C} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_{^{13}C} = \frac{4}{3}\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \gamma_H^2 \gamma_C^2 \hbar^2 I(I+1) \frac{1}{r_{CH}^6} \cdot \tau_c \tag{7.3}$$

$$R_D = \left(\frac{1}{T_1}\right)_D = \frac{3}{2}\pi^2 \left(1 + \frac{\eta_D^2}{3}\right) \chi_D^2 \cdot \tau_c \tag{7.4}$$

Um nun aus einer im NMR–Experiment bestimmten Relaxationsrate R_1 eine zuverlässige rotatorische Korrelationszeit τ_c ermitteln zu können, benötigt man genaue Werte entweder für den Bindungsabstand r_{CH} im Falle des ^{13}C–Kerns oder die Deuteronen–Quadrupolkopplungskonstante im Falle des Deuteriumkerns. Dies ist v.a. vor dem Hintergrund wichtig, dass beide Größen in sechster bzw. zweiter Potenz in die Gleichungen 7.3 und 7.4 einfliessen. Problematisch ist allerdings deren experimentelle Bestimmung. Der Gleichgewichtsbindungsabstand kann im Experiment z.B. aus Neutronenstreudaten gewonnen werden, deren Messung indes aufwendig und teuer ist. Alternativ dazu bieten molekulardynamische Simulationen eine Möglichkeit zu dessen Ermittlung. Noch schwieriger ist die Situation bei der Quadrupolkopplungskonstante, denn sie ist in Flüssigkeiten überhaupt keine Observable. Lediglich für kleine, einfach gebaute Moleküle in der Gasphase sind mithilfe der Mikrowellenspektroskopie experimentelle Daten ermittelt worden (siehe [171] und Referenzen darin). Im Festkörper sind Quadrupolkopplungskonstanten z.B. durch Kernquadrupolresonanzexperimente (NQR) zugänglich. In Flüssigkeiten ist sie hingegen nicht messbar.

Es ist außerdem bekannt, dass sich durch unterschiedlich starke intermolekulare Wechselwirkungen die Quadrupolkopplungskonstanten in der Gasphase und im Festkörper z.B. für Wasser signifikant unterscheiden.[172] Darüber hinaus ist es sicher nicht gerechtfertigt, in imidazolium–basierten ILs für alle Ringprotonen den gleichen Wert für Bindungsabstand und Kopplungskonstante anzunehmen.

Die in Abbildung 7.2 (b) und (c) vorgestellten Korrelationen bieten einen neuen Ansatz zur Bestimmung zuverlässiger Kopplungsparameter für imidazolium–basierte ionische Flüssigkeiten. Es wird zunächst die chemische Verschiebung $\delta^1 H$ der Ringprotonen gemessen, ein vergleichsweise einfaches, zügig durchzuführendes Experiment. Anschließend wird der erhaltene Wert in eine der beiden folgenden kubischen Relationen eingesetzt, die aus einer Regression der Daten in Abb. 7.2 (b) und (c) stammen.

$$\chi_D = A - B \cdot (\delta^1 H)^3 \qquad (7.5)$$

$$r_{CH} = A + B \cdot (\delta^1 H)^3 \qquad (7.6)$$

Die Werte der Konstanten betragen A = 230.495 kHz und B = 0.0564605 kHz·ppm^{-3} in Gleichung 7.5 bzw. A = 1.07373 Å und B = $1.56423 \cdot 10^{-5}$ Å·ppm^{-3} in Gleichung 7.6. Mit diesen Informationen ist schließlich die Bestimmung einer rotatorischen Korrelationszeit τ möglich, die wichtige Aussagen zur Dynamik in ionischen Flüssigkeiten liefert.

In dieser Arbeit werden für fünf verschiedene Imidazolium–ILs Spin–Gitter–Relaxationsraten von Deuteriumkernen an der C(2)–Position des Imidazoliumrings gemessen. Die Substanzen liegen zunächst nicht deuteriert vor. Daher wird von allen ILs eine Mischung mit 1 Gew% D_2O hergestellt. Die hohe Acidität der C(2)—H–Bindung führt nun zu einem Isotopenaustausch an dieser Position, der zwar nicht quantitativ vollständig erfolgt, aber doch ein zuverlässig auswert-

bares NMR–Signal des Deuteriumkerns am Ring liefert. Gleichzeitig ist natürlich auch die Relaxationsrate der Deuteriumkerne im D_2O messbar, so dass beide Raten durch die Auswertung der jeweiligen Signale simultan bestimmt werden können. Die Messung erfolgt für sechs verschiedene Temperaturen mit der inversion–recovery–Pulsfolge. Die verwendeten ILs waren [C_2mim][NTf_2], [C_4mim][NTf_2], [C_2mim][SCN], [C_2mim][$EtSO_4$] und [C_2mim][$N(CN)_2$]. In den Tabellen 7.1 und 7.2 sind sowohl Relaxationszeiten als auch -raten für Deuterium in C(2)–Position sowie in D_2O aufgeführt.

	C(2)—D				
T / K	T_1 / ms[a]	T_1 /ms[b]	T_1 / ms[c]	T_1 / ms[d]	T_1 / ms[e]
300.0	41.389	18.397	45.367	10.868	61.244
310.0	62.823	28.159	71.603	16.867	85.150
319.5	83.668	33.490	87.582	24.337	113.882
329.0	103.319	48.744	103.830	32.886	140.108
338.5	150.944	81.677	160.104	42.820	174.402
346.0	155.587	93.752	196.331	52.904	203.796
	O—D				
T / K	T_1 / ms[a]	T_1 /ms[b]	T_1 / ms[c]	T_1 / ms[d]	T_1 / ms[e]
300.0	102.042	75.789	51.378	16.378	92.694
310.0	143.868	118.310	77.505	24.274	127.712
319.5	193.218	170.114	104.164	34.462	166.787
329.0	241.313	223.186	131.194	46.486	203.739
338.5	322.983	306.167	184.013	59.405	243.566
346.0	362.835	371.744	227.684	73.912	279.313

IL: [a] [C_2mim][NTf_2] [b] [C_4mim][NTf_2] [c] [C_2mim][SCN]
[d] [C_2mim][$EtSO_4$] [e] [C_2mim][$N(CN)_2$]

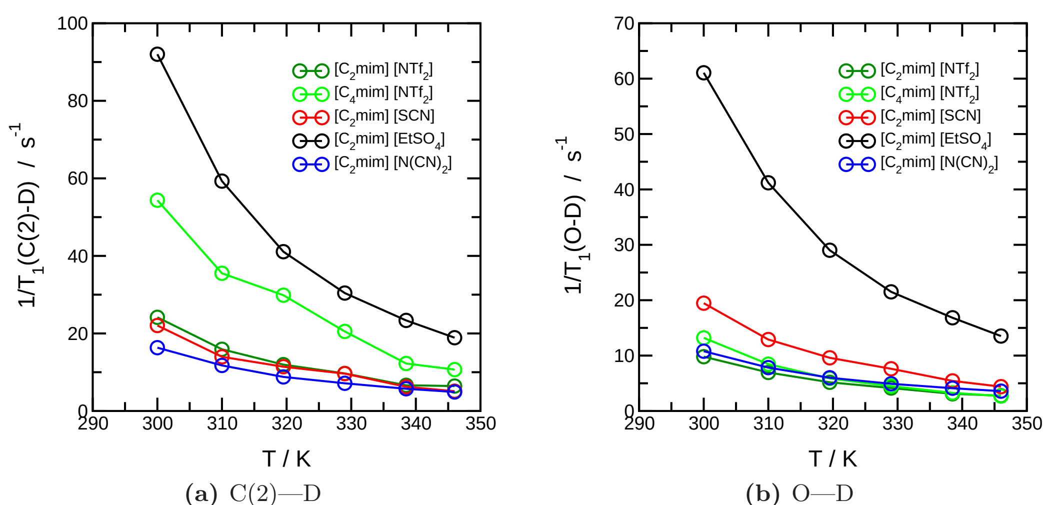
Tabelle 7.1.: Spin–Gitter–Relaxationszeiten T_1 von Deuterium an der C(2)–Position des Imidazoliumrings und in D_2O von Mischungen verschiedener ILs mit jeweils 1 Gew% D_2O.

In allen Mischungen ist die Relaxationsrate von D_2O bei gleicher Temperatur kleiner als die des Deuteriums in der C(2)–Position. In der Abbildung 7.5 sind die Relaxationsraten sowohl für C(2)—D als auch für O—D als Funktion der Temperatur abgebildet. Man erkennt eine exponentielle Abnahme der Rate mit steigender Temperatur, welche einer Gleichung erster Ordnung folgt.

T / K	C(2)—D R_1 / s^{-1} [a]	R_1 / s^{-1} [b]	R_1 / s^{-1} [c]	R_1 / s^{-1} [d]	R_1 / s^{-1} [e]
300.0	24.610	54.357	22.042	92.013	16.328
310.0	15.918	35.513	13.966	59.287	11.744
319.5	11.952	29.856	11.418	41.090	8.781
329.0	9.679	20.515	9.631	30.408	7.137
338.5	6.625	12.243	6.246	23.353	5.733
346.0	6.427	10.666	5.093	18.902	4.907
	O—D				
T / K	R_1 / s^{-1} [a]	R_1 / s^{-1} [b]	R_1 / s^{-1} [c]	R_1 / s^{-1} [d]	R_1 / s^{-1} [e]
300.0	9.800	13.195	19.464	61.058	10.788
310.0	6.951	8.452	12.902	41.196	7.830
319.5	5.176	5.878	9.600	29.017	5.996
329.0	4.144	4.481	7.622	21.512	4.908
338.5	3.096	3.266	5.434	16.834	4.106
346.0	2.756	2.690	4.392	13.530	3.580

IL: [a] $[C_2mim][NTf_2]$ [b] $[C_4mim][NTf_2]$ [c] $[C_2mim][SCN]$
[d] $[C_2mim][EtSO_4]$ [e] $[C_2mim][N(CN)_2]$

Tabelle 7.2.: Spin–Gitter–Relaxationsraten R_1 von Deuterium an der C(2)–Position des Imidazoliumrings und in D_2O von Mischungen verschiedener ILs mit jeweils 1 Gew% D_2O.



(a) C(2)—D **(b)** O—D

Abbildung 7.5.: Temperaturabhängigkeit der Spin–Gitter–Relaxationsrate von Deuterium in C(2)–Position am Imidazoliumring (a) und in D_2O (b).

Aus diesen experimentellen Daten sollen nun nach Gleichung 7.4 rotatorische Korrelationszeiten bestimmt werden. Dazu benötigt man wie bereits erwähnt zuverlässige Werte für χ_D und auch den Asymmetrieparameter η_D. Die Berechnungen der Cluster ([C$_n$mim][SCN])$_m$ für die diskutierten IR- und NMR–Eigenschaften weisen für η_D Werte zwischen 0.1 und 0.2 auf. Damit wird der Term $\eta_D^2/3$ in Gleichung 7.4 klein und kann vernachlässigt werden. Die Deuteronen-Quadrupolkopplungskonstante wird nun mithilfe der Relation in Gleichung 7.5 aus gemessenen chemischen Verschiebungen ermittelt. Leider lieferten die Relaxationsexperimente keine zuverlässigen chemischen Verschiebungen, so dass zur Berechnung von χ_D für die Deuteronen an der C(2)–Position Literaturwerte für $\delta\,^1H$ die Grundlage sind. Die Tabelle 7.3 enthält alle entsprechenden Daten. Die Quadrupolkopplungskonstante von Wasser (zur Berechnung der Korrelationszeit von D_2O in den ILs) wird zu 260.0 kHz bestimmt.[257] Es soll außerdem angenommen werden, dass χ_D im hier untersuchten Temperaturbereich für alle Deuteronen in der Probe temperaturunabhängig ist. Experimentelle Untersuchungen an flüssigem Wasser zeigen, dass diese Annahme vernünftig ist.[172]

IL	C(2)—H $\delta\,^1H$ / ppm	C(4)—H $\delta\,^1H$ / ppm	C(5)—H $\delta\,^1H$ / ppm	χ_D kHz
[C$_2$mim][NTf$_2$]	8.570 [122]	7.337 [122]	7.389 [122]	195.0
[C$_4$mim][NTf$_2$]	9.09 [258]	7.74 [258]	7.67 [258]	188.1
[C$_2$mim][SCN]	9.291 [259]	7.996 [259]	7.910 [259]	185.2
[C$_2$mim][EtSO$_4$]	8.75 [260]	7.54 [260]	7.47 [260]	192.7
[C$_2$mim][N(CN)$_2$]	9.10 [13]	7.76 [13]	7.67 [13]	187.9

Tabelle 7.3.: Literaturwerte für die chemische Verschiebung der Ringprotonen in verschiedenen Imidazolium–ILs sowie aus den Werten von C(2)—H gemäß Gleichung 7.5 bestimmte Quadrupolkopplungskonstanten für Deuteronen an der C(2)–Position.

Mit den nun vorliegenden Daten können letztendlich die rotatorischen Korrelationszeiten τ_D für jede Temperatur in den IL/D_2O–Mischungen nach Gleichung 7.4 berechnet werden. Eine Übersicht über die Resultate enthält Tabelle 7.4. Die längsten Umorientierungszeiten findet man für beide Deuteriumspezies in [C$_2$mim][EtSO$_4$]. Obwohl die NMR–Korrelationszeit eine Einteilchen–Eigenschaft ist, die natürlich von der Stärke der lokalen Wechselwirkung abhängt, wird sie auch von dynamischen Bulkeigenschaften wie der Viskosität des Systems beeinflußt. Diese ist in [C$_2$mim][EtSO$_4$] deutlich größer als in den anderen hier betrachteten ILs [261, 262] (vgl. auch Tabelle A.2 in Anhang A.2.). Gleichzeitig ist dies auch der Hauptgrund dafür, dass die hier gefundenen Korrelationszeiten von D_2O deutlich größer sind als in reinem, flüssigem Wasser (ca. 2 ps bei T = 298 K, [263, 264, 172]). Gleichwohl ist dieser Unterschied auch auf molekularer Ebene zu erklären. Molekulardynamische Simulationen von reinem Wasser erklären die schnelle Reorientierungsdynamik mit „Defekten“ im tetraedrischen H–Brückennetzwerk.[265]

Diese begünstigen die Reorientierung eines Wassermoleküls energetisch und ermöglichen damit eine schnelle Restrukturierung in der Flüssigkeit trotz starker H–Brücken.

In den ILs liegt freilich eine völlig andere Situation vor. Bei einer Konzentration von 1 Gew% liegt das Wasser als Monomer vor, das mit dem Anion der IL eine lokale gerichtete H–Brücke eingeht. Es existieren keine Wassercluster.[191] Eine schnelle Reorientierung ist in dieser Geometrie nicht gewährleistet, da sich für ein einzelnes Wassermolekül nicht ohne weiteres ein neuer Wechselwirkungspartner findet.

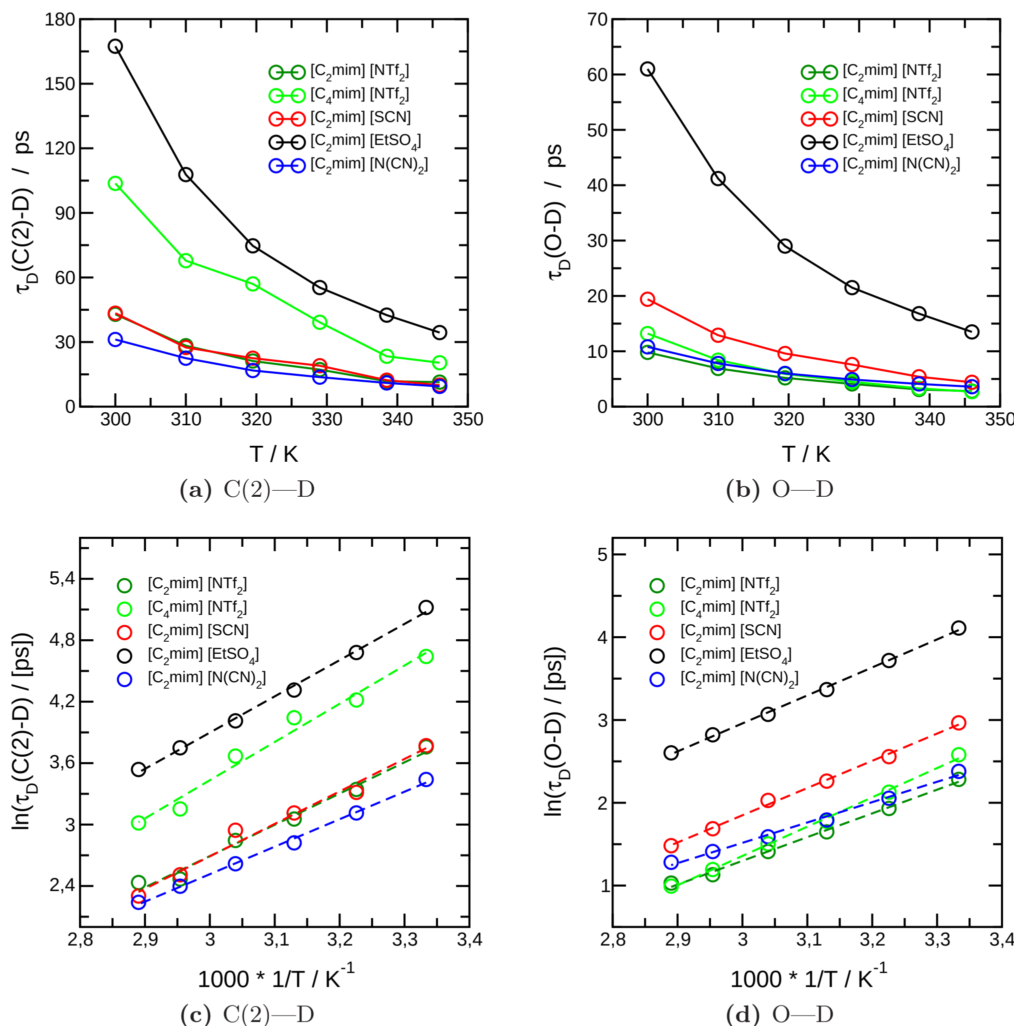
	C(2)—D				
T / K	τ_D / ps[a]	τ_D / ps[b]	τ_D / ps[c]	τ_D / ps[d]	τ_D / ps[e]
300.0	42.9	103.7	43.4	167.4	31.2
310.0	28.3	67.8	27.5	107.8	22.5
319.5	21.2	57.0	22.5	74.7	16.8
329.0	17.2	39.2	19.0	55.3	13.7
338.5	11.8	23.4	12.3	42.5	11.0
346.0	11.4	20.4	10.0	34.4	9.4
	O—D				
T / K	τ_D / ps[a]	τ_D / ps[b]	τ_D / ps[c]	τ_D / ps[d]	τ_D / ps[e]
300.0	9.8	13.2	19.4	61.0	10.8
310.0	6.9	8.4	12.9	41.2	7.8
319.5	5.2	5.9	9.6	29.0	6.0
329.0	4.1	4.5	7.6	21.5	4.9
338.5	3.1	3.3	5.4	16.8	4.1
346.0	2.8	2.7	4.4	13.5	3.6

IL: [a] [C_2mim][NTf_2] [b] [C_4mim][NTf_2] [c] [C_2mim][SCN]
[d] [C_2mim][$EtSO_4$] [e] [C_2mim][$N(CN)_2$]

Tabelle 7.4.: Rotatorische Korrelationszeiten der Vektoren C(2)—D und O—D in Mischungen verschiedener Imidazolium–ILs mit 1 Gew% D_2O. Die Berechnung erfolgte mit Quadrupolkopplungskonstanten aus Tab. 7.3 für C(2)—D und mit $\chi_D = 260.0$ kHz aus [257] für O—D.

In den Abbildungen 7.6(a) und (b) sind die rotatorischen Korrelationszeiten als Funktion der Temperatur veranschaulicht. Da sie mit temperaturunabhängigen Quadrupolkopplungskonstanten berechnet wurden, weisen sie den gleichen exponentiellen Verlauf auf wie die Relaxationsraten in Abb. 7.5. Aufgrund dieses Verhaltens kann nun mit einem einfachen Arrhenius–Ansatz die Aktivierungsenergie für die Reorientierungsdynamik bestimmt werden:

$$\ln \tau_D = \ln A + \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \tag{7.7}$$



(a) C(2)—D **(b)** O—D

(c) C(2)—D **(d)** O—D

Abbildung 7.6.: Temperaturabhängigkeit der rotatorischen Korrelationszeit der Vektoren C(2)—D (a) und O—D (b) in Mischungen verschiedener Imidazolium–ILs mit 1 Gew% D_2O. In (c) und (d) ist die linearisierte Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie gezeigt.

Die zugehörige linearisierte Auftragung zeigen die Abbildungen 7.6 (c) und (d). Die Aktivierungsenergien für die molekulare Reorientierung beider Bindungsvektoren in den untersuchten Mischungen gibt die Tabelle 7.5 wieder. Sie liegen für alle hier untersuchten ILs in der Größenordnung von 20-30 kJ/mol. Die Abbildung 7.7 zeigt temperaturabhängige Viskositätsdaten der reinen ILs, die aus der Literatur entnommen wurden.[261, 262] Aus der Linearisierung, die analog zur Gleichung 7.7 vorgenommen wurde, erhält man auch für diese Größe eine Aktivierungsenergie. Diese stimmt ausgezeichnet mit den aus den Korrelationszeiten ermittelten Werten überein. Bemerkenswert ist hierbei, dass die Viskositäten für reine ILs bestimmt wurden, während die Viskosität der hier untersuchten Mischungen mit D_2O sich davon unterscheiden sollte.

Es ist bekannt, dass bereits moderate Mengen Wasser in einer IL deren Viskosität merklich senken.[173] Die Übereinstimmung zwischen den Aktivierungsenergien ist ein überzeugender Beleg dafür, dass in den hier untersuchten flüssigen Systemen eine Einteilchen–Eigenschaft wie die rotatorische Korrelationszeit mit Eigenschaften der Volumenphase verknüpft ist, ein Verhalten, welches man in molekularen Flüssigkeiten ebenfalls vorfindet.

IL	E_A / kJ/mol C(2)—D	E_A / kJ/mol O—D	E_A / kJ/mol η
$[C_2mim][NTf_2]$	25.4	23.8	26.4
$[C_4mim][NTf_2]$	31.0	29.4	26.5
$[C_2mim][SCN]$	26.4	27.3	
$[C_2mim][EtSO_4]$	29.4	28.1	28.1
$[C_2mim][N(CN)_2]$	22.3	20.4	22.1

Tabelle 7.5.: Aktivierungsenergien für die molekulare Reorientierung der Vektoren C(2)—D und O—D in Mischungen verschiedener Imidazolium–ILs mit 1 Gew% D_2O. Zum Vergleich ist die Aktivierungsenergie aus der temperaturabhängigen Auftragung von Literaturdaten zur Viskosität der untersuchten ILs gezeigt.

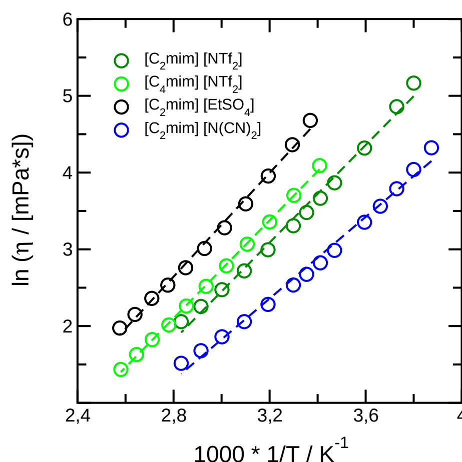


Abbildung 7.7.: Linearisierte Auftragung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität für die hier untersuchten ILs aus der Literatur. [261, 262] Für $[C_2mim][SCN]$ sind z.Z. keine Daten verfügbar.

Unter dem Strich bietet die hier angewandte Verfahrensweise zur Bestimmung von rotatorischen Korrelationszeiten in ionischen Flüssigkeiten die Möglichkeit, die auf einer Picosekunden–Zeitskala stattfindende Dynamik der Reorientierung einzelner IL–Kationen zu untersuchen. Die erzielten Ergebnisse sind durch einige Änderungen in der geschilderten Prozedur noch ausbaufähig. So konnte hier nur die Reorientierung des Deuteriums in der C(2)–Position diskutiert werden. Es ist jedoch auch möglich, alle Ringprotonen, also auch diejenigen in C(4,5)–Position durch

gezielte Synthese deuterierter ILs zu ersetzen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dies erfolgreich durchgeführt, Details dazu enthält der Anhang A.6. Allerdings fanden Relaxationszeitmessungen von diesen Verbindungen keine Aufnahme mehr in das vorliegende Dokument. Nichtsdestotrotz verspricht sich der Autor davon noch besser auswertbare NMR–Signale und zusätzliche Aussagen zur Dynamik der Reorientierung an anderen Ringpositionen, mithin ein detailreicheres Gesamtbild. Unter Berücksichtigung dieses Aspektes kann die Vorgehensweise zur Bestimmung der Einteilchen–Dynamik in Imidazolium–ILs aus Deuterium–Relaxationsraten in der NMR in folgende Schritte gegliedert werden:

1. Ersatz der Ringprotonen durch Deuterium mittels gezielter Synthese solcher ILs (Verfahren siehe Anhang A.6.).

2. Temperaturabhängige Messung der Spin–Gitter–Relaxationszeit T_1 mit der inversion–recovery–Pulsfolge und gleichzeitig temperaturabhängige Bestimmung der $\delta\,^2H$–chemischen Verschiebung der Ringdeuteronen.

3. Bestimmung einer zuverlässigen Quadrupolkopplungskonstanten χ_D aus der in Abb. 7.2 (b) vorgestellten Relation mithilfe der gemessenen $\delta\,^2H$–chemischen Verschiebung.

4. Berechnung der temperaturabhängigen rotatorischen Korrelationszeit τ_D und damit Bestimmung der Einteilchendynamik.

5. Ermittlung der Aktivierungsenergie für den dynamischen Prozess und Vergleich mit Eigenschaften der Volumenphase wie z.B. der Viskosität.

Selbstverständlich ist diese Methodik nicht auf Deuteriumkerne beschränkt. Messungen der Protonen- oder ^{13}C–Relaxationsrate sind ebensogut vorstellbar. In der Literatur sind bereits einige Arbeiten zur ^{1}H–Relaxation [266, 267, 268] und zur ^{13}C–Relaxation [269, 125, 270, 271, 272] dokumentiert. Diesen stehen nur wenige Arbeiten zur Deuterium–Relaxation gegenüber.[273] In der o.g. Abfolge würde im Falle von ^{1}H bzw. ^{13}C der erste Schritt sogar entfallen. Im dritten Schritt könnte man alternativ die Relation in Abb. 7.2 (c) nutzen, um den C—H–Bindungsabstand und damit den Wechselwirkungsparameter E_c in Gleichung 7.2 zu ermitteln. Da jedoch bei der ^{13}C–Relaxation anders als beim Deuterium mehrere Relaxationsmechanismen zur gemessenen Rate beitragen, sind zusätzliche Informationen u.a. zum Nuclear–Overhauser–Effekt (NOE) unabdingbar. Ein einzigartiger Vorteil der NMR–Spektroskopie besteht wiederum darin, dass bei Kenntnis der Raten von zwei verschiedenen Relaxationsmechanismen das Ausmaß der Anisotropie der rotatorischen Dynamik bestimmbar ist.

Es soll noch auf die Genauigkeit des hier angewandten Verfahrens eingegangen werden. Die Relaxationsraten sind im NMR–Experiment bei sorgfältig durchgeführter Temperaturkalibrierung mit einem geeigneten NMR–Thermometer mit einer Genauigkeit von ± 2 % messbar. Die in der Abb. 7.2 vorgestellten Korrelationen spektroskopischer Eigenschaften sind in sich konsistent.

Berechnungen auf höherem Niveau als B3LYP/6-31+G* sind aufgrund der erheblich längeren Rechenzeit nicht möglich. Sie lieferten sicher zuverlässigere Absolutwerte der jeweiligen spektroskopischen Größe, aber die Relation zwischen ihnen wäre die gleiche. Die abgeleitete Quadrupolkopplungskonstante würde sich bei einem Fehler von 0.5 ppm in der chemischen Verschiebung um ca. 10 kHz ändern, was in der flüssigen IL–Phase etwa 5-6 % Abweichung bedeutete. Ein so großer Fehler bei der Bestimmung der chemischen Verschiebung scheint jedoch bei entsprechender experimenteller Sorgfalt unrealistisch. Berücksichtigt man alle getroffenen Annahmen, so ist von einer Genauigkeit von 3-5 % für die ermittelten Korrelationszeiten auszugehen, was für eine indirekt bestimmte physikalische Größe zufriedenstellend ist.

Die hier vorgestellten Ergebnisse für die Reorientierungsdynamik erlauben auch einen Vergleich mit Korrelationszeiten, die anderen spektroskopischen Verfahren oder auch molekulardynamischen Simulationen entstammen. So liefern Reorientierungsbewegungen auf molekularer Ebene in der dielektrischen Spektroskopie mit Mikrowellen an ionischen Flüssigkeiten ein Antwortsignal im zugrundeliegenden Spektralbereich. Es ist jedoch nicht per se klar, von welcher Spezies dieses stammt. Es kann sich um dipolare Ionen, größere Ionenaggregate oder auch translatorische Verschiebungen der Nettoladungen in diesen Coulombsystemen handeln. In jedem Fall detektiert man eine kollektive Dynamik, während die Korrelationszeit aus der NMR–Spektoskopie klar als Einteilchen–Eigenschaft definiert ist. Für [C_2mim][NTf_2] wurde mit der dielektrischen Spektroskopie eine Korrelationszeit ermittelt, welche unter Berücksichtigung der Unterschiede beider Methoden mit der hier gefundenen NMR–Korrelationszeit übereinstimmt.[274] Mithilfe der NMR–Daten kann also geschlussfolgert werden, dass zum dielektrischen Spektrum in erster Linie die Reorientierung einzelner Kationen beiträgt.

Ein letzter Punkt, der Gegenstand von zukünftigen, auf diesen Ergebnissen aufbauenden Arbeiten sein kann, ist die Überprüfung der Gültigkeit verschiedener hydrodynamischer Theorien wie dem Stokes–Einstein- oder dem Stokes–Einstein–Debye–Modell. Experimentelle Ergebnisse, aber auch molekulardynamische Simulationen zeigen, dass diese Beziehungen in reinen ionischen Flüssigkeiten nicht gültig sind.[275, 276] Für ein tieferes Verständnis dieses Verhaltens ionischer Flüssigkeiten auf molekularer Ebene und weitergehende Untersuchungen können die hier vorgestellten Ergebnisse zur Dynamik der Kationen einen wichtigen Beitrag leisten.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Ein Kanon aus schwingungsspektroskopischen Methoden und quantenchemischen Berechnungen dient in dieser Arbeit dazu, die intermolekulare Wechselwirkung zwischen Anionen und Kationen in verschiedensten ionischen Flüssigkeiten zu charakterisieren. Im Zentrum des Interesses steht dabei die Bildung von Wasserstoffbrücken und ihr Einfluss auf die Struktur und Eigenschaften dieser neuartigen flüssigen Materialien. In Ergänzung zu diesen strukturellen Untersuchungen werden Messungen von ^{2}H–NMR–Relaxationszeiten genutzt, um Aufschluss über die rotatorische Dynamik einzelner Kationen zu erhalten.

Ein wesentliches Anliegen dieser Arbeit ist es, eine systematische Studie über H–Brücken in ILs vorzulegen, die ein möglichst konsistentes, weitreichendes Bild dieser Wechselwirkung vermittelt. In der Literatur ist diese Herangehensweise bisher nicht dokumentiert. Im Fokus stehen zwei bedeutsame und in ihrer Natur verschiedene Gruppen von ILs, diejenigen auf Basis von Imidazolium–Kationen und protische ionische Flüssigkeiten.

Zunächst kann am Beispiel verschiedener imidazolium–basierter ILs gezeigt werden, dass v.a. die Ferninfrarot–Spektroskopie im Bereich zwischen 30 und 300 cm^{-1} bei moderatem experimentellem Aufwand geeignet ist, intermolekulare Wechselwirkungen abzubilden. Diese Tatsache ist für molekulare Flüssigkeiten bekannt, in ILs bisher jedoch sehr selten genutzt worden. Die Stärke der Interaktion hängt maßgeblich vom Anion der Flüssigkeit ab. Die gefundenen Frequenzen der intermolekularen Schwingungen können sowohl mit berechneten Bindungsenergien als auch mit intramolekularen Schwingungen von Sondenmolekülen korreliert werden. Damit dient die FIR–Spektroskopie als direkte „Sonde“ für die Stärke der Kohäsionsenergie. Andere schwingungsspektroskopische Methoden, namentlich Raman- und THz–Spektroskopie, liefern wichtige Komplementärinformationen. Insbesondere die Raman–Spektroskopie kann aus Gründen der Instrumentierung in dieser Arbeit jedoch nicht zum Studium intermolekularer Schwingungen herangezogen werden.

Eine wichtige Erkenntnis dieser Arbeit ist die Tatsache, dass Wasserstoffbrücken ILs unter gewissen Umständen fluider machen, d.h. ihren Schmelzpunkt und ihre Viskosität senken. Das ist die Umkehrung dessen, was man normalerweise von H–Brücken in Flüssigkeiten erwartet und gewohnt ist. Dieses Verhalten, welches in erster Linie Wasserstoffbrücken an der C(2)–Position des Imidazoliumrings betrifft, kann mit der Einführung von „Symmetriedefekten“ in das Coulomb–Netzwerk erklärt werden, wenngleich in der Literatur auch andere Interpretationen existieren. Anhand dieses Phänomens wird deutlich, dass H–Brücken u.U. erhebliche Konsequenzen für die Eigenschaften einer IL besitzen und keineswegs die Coulomb–Wechselwirkung alles dominiert,

wie verschiedentlich immer wieder argumentiert wird. Daraus ergeben sich wichtige Implikationen für andere Arbeiten. Aus den Spektren geht eindeutig hervor, dass die H–Brücke in C(2)–Position stärker ist als diejenigen an der C(4,5)–Position des Rings, was zentrale Bedeutung für die Entwicklung von Kraftfeldern in der MD–Simulation besitzt. Die Einführung von Wasserstoffbrücken an definierten Positionen des Kations und deren Stärkung durch elektronische Substituenten–Effekte sind entscheidende Aspekte bei der Synthese neuer, niedrigviskoser Raumtemperatur–ILs. für Anwendungen in Industrie und Technik.

In Kapitel 5.3 wird der Kontroverse um die Bedeutung von Wasserstoffbrücken in ionischen Flüssigkeiten Rechnung getragen. Andere Interpretationen der IR–Spektren von ILs werden mit der eigenen Sichtweise verglichen und kritisch gewürdigt. Danach kann konstatiert werden, dass Effekte wie Fermi–Resonanz maßgeblichen Einfluss auf FTIR–Spektren von Imidazolium–ILs besitzen können. Die in der Literatur getroffene Einschätzung, H–Brücken spielten keinerlei Rolle, muss jedoch als unzulässige Verallgemeinerung angesehen werden.

Als Folge dieses Dissens werden in gezielt gewählten Imidazolium–ILs sowohl Anzahl als auch Stärke der H–Brücken am Kation variiert. Trotz gleicher oder ähnlicher reduzierter Masse resultieren unterschiedliche intermolekulare Schwingungsfrequenzen, anhand derer der energetische Beitrag der jeweiligen H–Brücke zur Gesamtwechselwirkungsenergie quantifiziert werden kann. Es wird deutlich, dass das Zusammenspiel verschiedener lokaler Wechselwirkungen ein komplexes Bild der Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeit ergibt.

Es können weitere Beziehungen zwischen der durch H–Brücken vermittelten Flüssigkeitsstruktur und physikalischen Eigenschaften am Beispiel der Verdampfungsenthalpie aufgestellt werden. Messwerte für $\Delta_{vap}H$ aus der Literatur können mit intermolekularen Schwingungsfrequenzen korreliert werden, da letztere die Kohäsionsenergie widerspiegeln. Trotz einiger Näherungsannahmen eröffnet sich dadurch die Möglichkeit, die Verdampfungsenthalpie einer neuen IL auf Basis der Messung des Ferninfrarotspektrums abzuschätzen, was eine Hilfe für die komplizierte und aufwendige Messung dieser thermodynamischen Größe bietet. Da die Spektren aller ILs dieser Arbeit in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen wurden, wäre es in einer zukünftigen Studie denkbar, einen möglichen Zusammenhang zwischen der Temperaturabhängigkeit der spektralen Daten und der Wärmekapazität C_p der ILs zu untersuchen.

In protischen ionischen Flüssigkeiten bilden sich Netzwerke aus Wasserstoffbrücken aus. Die Ferninfrarotspektren geben deren Stärke wieder, die derjenigen von H–Brücken in Wasser ähnelt. Sie sind somit erheblich stärker als in imidazolium–basierten ILs. Ethylammoniumnitrat und Wasser zeigen hinsichtlich ihrer Eigenschaften Ähnlichkeiten, aber auch Unterschiede. Beides kann mithilfe der Netzwerkstrukturen erklärt werden, die sich in den beiden Flüssigkeiten signifikant unterscheiden.

Aus den Erkenntnissen dieser Arbeit geht hervor, dass sich die Eigenschaften von ILs durch Variation des Verhältnisses zwischen Coulomb–Kräften und H–Brücken gezielt steuern lassen. Variation von schwächer und stärker koordinierenden Anionen, Einführung von Wasserstoffbrücken in C(2)–Ringposition und der Übergang von einer aprotischen zu einer protischen IL ermög-

lichen die Erhöhung des H–Brücken–Anteils an der Wechselwirkungsenergie der IL und damit ein „Tuning“ ihrer Eigenschaften. Dies sind wichtige Erkenntnisse auf dem Weg zum „designer solvent“.

Im Rahmen dieser Arbeit kann gezeigt werden, dass IR- und NMR–Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten miteinander korreliert werden können. Aus einfach zu messenden chemischen Verschiebungen der Ringprotonen von Imidazolium–ILs können dann Größen bestimmt werden, die gar nicht oder nur schwer experimentell zugänglich sind. Dieser Zusammenhang lässt sich nutzen, um mithilfe gemessener ^{2}H–NMR–Relaxationsraten von D_2O und ILs molekulare rotatorische Korrelationszeiten von einzelnen Teilchen in der Flüssigkeit zu bestimmen. Diese spielen eine zentrale Rolle für das Verständnis von wichtigen Flüssigkeitseigenschaften wie der Viskosität.

Wie nicht anders zu erwarten, ist mit den hier geschilderten Erkenntnissen das „Ende der Fahnenstange“ natürlich längst nicht erreicht. Es ergeben sich mehrere Ansatzpunkte für fortführende Arbeiten. Der Zusammenhang zwischen intermolekularen Wechselwirkungen und Eigenschaften wie dem Schmelzpunkt ist noch nicht vollständig verstanden, was Anlass zu weiteren Studien gibt.[277]

Darüber hinaus werden in dieser Arbeit nur reine ionische Flüssigkeiten betrachtet. In den letzten Jahren ist deutlich geworden, dass trotz Fortschritten auf diesem Gebiet die Herstellung der meisten ILs im großtechnischen Maßstab immer noch erheblich teurer ist als die von konventionellen Lösungsmitteln. Neue Anwendungen bauen auf den Einsatz ionischer Flüssigkeiten als Additive, wodurch Mischungen von ILs mit molekularen Flüssigkeiten auch in den Fokus der Forschung rücken. In gleicher Weise wie in dieser Arbeit für reine ILs geschehen, könnten in Zukunft auch Mischungen von ILs mit molekularen Lösungsmitteln spektroskopisch charakterisiert werden.

Ebenso lässt sich die Palette der studierten ILs beliebig erweitern. Im Hinblick auf H–Brücken scheinen u.a. ionische Flüssigkeiten mit funktionellen Gruppen wie Hydroxy- oder Aminogruppen an den Alkylketten interessant. Solche funktionalisierten ILs weisen oft sehr spezielle Eigenschaften auf, weshalb für sie der Begriff „task–specific IL“ (James H. Davis, Jr.) geprägt wurde.

Die in Kapitel 7 vorgestellten Relaxationszeitmessungen stehen erst am Anfang, verdienen jedoch weitere Aufmerksamkeit. Neben den zahlreichen Methoden zur Untersuchung der Dynamik von Flüssigkeiten, deren Anwendung auf ILs in Kapitel 2 in Teilen vorgestellt wurde, fristen NMR–Relaxationszeitmessungen nach Stand der Literatur ein gewisses Schattendasein. Das ist aus mehreren Gründen bedauerlich. Zum einen ist in nahezu jedem chemischen Institut ein einfaches NMR–Spektrometer vorhanden. Zum anderen hat diese Methode den Vorteil, dass die bestimmte Korrelationszeit als Einteilcheneigenschaft bekannt ist und weniger Interpretation erfordert. Darüber hinaus stehen mehrere NMR–aktive Kerne zur Verfügung, so dass man aus einer Kombination von Messungen (z.B auch ^{14}N–Relaxationszeiten in protischen ILs wie $[EtNH_3][NO_3]$) zu neuen Erkenntnissen gelangen kann. Insbesondere die Verknüpfung mit hydrodynamischen Theorien von Flüssigkeiten eröffnet ein weites Feld wissenschaftlicher Betätigung. Die hier erzielten Ergebnisse könnten als Anknüpfungspunkt für weitere Arbeiten dienen.

A. Anhang

A.1. Messparameter

Parameter	FIR	MIR	Raman
Apertur	8 mm	4 mm	6 mm
High Pass Filter	On	On	On
Low Pass Filter	10 kHz	10 kHz	5 kHz
Optical Filter Setting	Open	Open	Open
Scannergeschwindigkeit	1.6 kHz	10 kHz	2.5 kHz
Akquisitionsmodus	beidseitig, vorwärts, rückwärts	beidseitig, vorwärts, rückwärts	beidseitig, vorwärts, rückwärts
Probenscans	50	100	500
Wanted HF Limit	15000	15000	30000
Wanted LF Limit	0	0	0
Auflösung	1.0 cm^{-1}	1.0 cm^{-1}	2.0 cm^{-1}
Apodisationsfunktion	Blackman–Harris, 3–Term	Blackman–Harris, 3–Term	Blackman–Harris, 4–Term
Zerofilling–Faktor	2	2	2
Phasenauflösung	16	16	32
Phasenkorrekturmodus	Power Spectrum	Power Spectrum	Power, No Peak Search
Raman Laser Power	—	—	400 mW

Tabelle A.1.: Einstellungen der Messparameter am VERTEX 70 und RAM II für die FTIR- und Ramanmessungen in dieser Arbeit.

A.2. Physikalische Eigenschaften verwendeter ILs

IL	M g / mol	T_m K	T_g K	ϱ (298.15 K) g / cm^3	η (293.15 K) mPa·s
$[C_2mim][NTf_2]$	391.31	255 [199]	181 [202]	1.519 [262]	39 [199, 262]
$[C_4mim][NTf_2]$	419.37	270 [199]	187 [202]	1.437 [278]	63 [199]
$[C_6mim][NTf_2]$	447.42	267 [199]	184 [279]	1.371 [278]	87 [199]
$[C_8mim][NTf_2]$	475.47		193 [199]	1.321 [227]	119 [199]
$[C_2C_1mim][NTf_2]$	405.34	298 [202]		1.480 [280]	88 [198]
$[1\text{-}mim][NTf_2]$	362.98	282 [221]	189 [221]		81 [221]
$[1,2\text{-}dimim][NTf_2]$	376.99	295 [221]	194 [221]		100 [221]
$[1,3\text{-}dimim][NTf_2]$	376.99	299 [199]		1.570 [281]	48 [199]
$[C_2mim][BF_4]$	197.97	286 [282]	181 [282]	1.280 [282]	44 [262]
$[C_4mim][BF_4]$	226.02		186 [283]	1.201 [284]	136 [281, 285]
$[C_4C_1mim][BF_4]$	240.05	310 [202]	205 [202]	1.191 [286]	269 [287]
$[C_2mim][NO_3]$	173.17	311 [10]			34 [288]
$[C_4mim][NO_3]$	201.22	291 [289]		1.157 [290]	223 [290]
$[C_2mim][SCN]$	169.25	267 [291]	179 [291]	1.118 [292]	24^b[292]
$[C_2mim][N(CN)_2]$	177.21	255 [293]	177 [293]	1.100 [262]	17 [262]
$[C_2mim][C(CN)_3]$	201.23	263 [14]	188 [14]	1.11^a[294]	
$[C_2mim][B(CN)_4]$	226.05			1.036 [295]	21^b[296]
$[C_2mim][EtSO_4]$	236.29	236 [297]	193 [298]	1.241 [299]	98^c[260]
$[C_2mim][TfO]$	260.24	262 [300]	175 [200]	1.385 [301]	50 [288]
$[C_2mim][FAP]$	556.18			1.709 [302]	
$[EtNH_3][NO_3]$	108.11	286 [243]	182 [243]	1.216^c[242]	36^b[243]
$[PrNH_3][NO_3]$	122.12	277 [303]		1.16 [303]	
$[Me_2NH_3][NO_3]$	108.11	353 [244]		1.159^d[5]	

Temperatur: ^{a} 293 K ^{b} 298 K ^{c} 300 K ^{d} 363 K

Tabelle A.2.: Molare Massen M, Schmelzpunkte T_m, Glasübergangstemperaturen T_g, spezifische Dichten ϱ bei 298.15 K und dynamische Viskositäten η bei 293.15 K (sofern nicht anders angegeben) aus der Literatur (sofern verfügbar) für in dieser Arbeit verwendete ILs.

IL	κ (298.15 K) S/m	n_D^{25}	σ (298.15 K) mN/m	C_p (298.15 K) J / (K·mol)	λ (293.15 K) W/(K·m)
$[C_2mim][NTf_2]$	0.921 [262]	1.4231^a[198]	35.7 [299]	509.2 [304]	0.130 [305]
$[C_4mim][NTf_2]$	0.406 [175]	1.4269 [306]	32.8 [299]	566.5 [307]	0.128 [305]
$[C_6mim][NTf_2]$	0.218 [175]	1.4296^b[308]	32.5 [308]	629.1 [279]	0.127 [305]
$[C_8mim][NTf_2]$	0.130 [281]	1.4330 [309]	30.6 [227]	733.0 [310]	0.128 [305]
$[C_2C_1mim][NTf_2]$		1.4305^a[198]		492.7^c[202]	
$[1,3\text{-dimim}][NTf_2]$	0.90 [281]	1.4220^a[198]			
$[C_2mim][BF_4]$	1.573 [262]		52.8 [284]	308.1 [304]	0.199^d[283]
$[C_4mim][BF_4]$	0.359 [262]	1.4219 [311]	45.3 [284]	364.8 [304]	0.186^d[283]
$[C_4C_1mim][BF_4]$		1.4330 [286]		375.3^e[202]	
$[C_4mim][NO_3]$				305.8 [312]	
$[C_2mim][SCN]$	2.22 [296]				
$[C_2mim][N(CN)_2]$	2.928 [262]		64.0 [293]		
$[C_2mim][C(CN)_3]$	2.000 [14]		47.9 [313]		
$[C_2mim][B(CN)_4]$	1.61 [296]		47.8 [295]		
$[C_2mim][EtSO_4]$	0.382 [314]	1.4794 [260]	45.4 [299]	377.6 [298]	0.182 [305]
$[C_2mim][TfO]$		1.4332 [315]	44.4^f[316]	363.2 [301]	
$[C_2mim][FAP]$			34.8 [302]		
$[EtNH_3][NO_3]$	2.69 [242]	1.4524 [242]	47.3^d[242]		

Temperatur: ^{a} 293 K ^{b} 303 K ^{c} 309 K ^{d} 300 K ^{e} 330 K ^{f} 301 K

Tabelle A.3.: Elektrische Leitfähigkeit κ, Brechungsindex n_D^{25} (Na–D–Linie), Wärmekapazität bei konstantem Druck C_p jeweils bei 298.15 K und Wärmeleitfähigkeit λ bei 293.15 K (sofern nicht anders angegeben) aus der Literatur (sofern verfügbar) für in dieser Arbeit verwendete ILs.

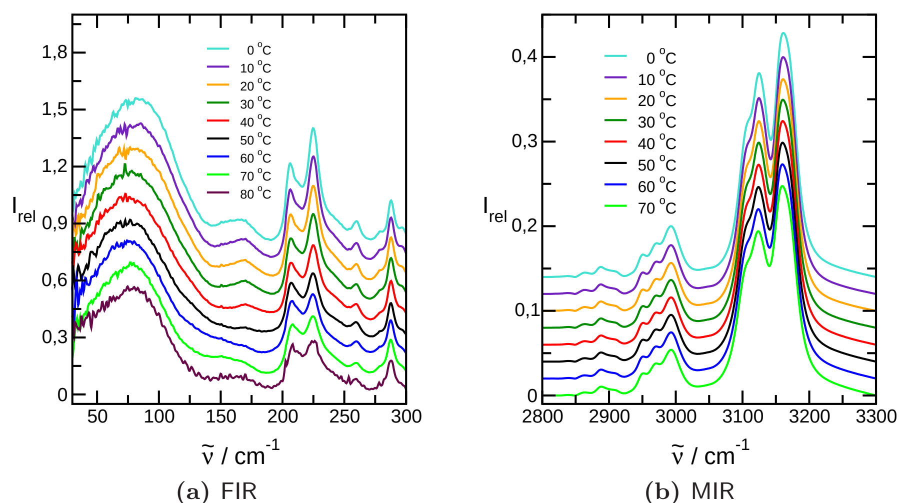
IL	T_m / K	$\eta_{20°C}$ / mPa·s
$[C_2mim][NTf_2]$	255 [199, 200]	39 [199, 262]
$[C_2C_1mim][NTf_2]$	298 [202]	88 [198]
$[C_3C_1mim][NTf_2]$	281 [293]	106 (295 K) [293]
$[C_4mim][NTf_2]$	270 [199]	63 [199]
$[C_4C_1mim][NTf_2]$		105 [287]
$[C_2\text{-}3,5\text{-dimim}][NTf_2]$	270 [198]	37 [198]
$[C_2mim][EtSO_4]$	236 [297]	
$[C_2C_1mim][EtSO_4]$	346 [12]	
$[C_2mim][TfO]$	262 [300]	50 [288]
$[C_2C_1mim][OTf]$	382 [198]	
$[C_2\text{-}3,5\text{-dimim}][OTf]$	279 [198]	51 [198]
$[C_2mim][BF_4]$	286 [282]	44 [262]
$[C_3mim][BF_4]$	256 [282]	103 (25 °C) [282]
$[C_3C_1mim][BF_4]$		377 (25 °C) [317]
$[C_4mim][BF_4]$		136 [281, 285]
$[C_4C_1mim][BF_4]$	310 [202]	269 [287]
$[C_2mim][Br]$	352 [318]	
$[C_2C_1mim][Br]$	414 [203]	
$[C_3mim][Br]$	306 [56]	
$[C_2mim][Cl]$	362 [203]	
$[C_2C_1mim][Cl]$	461 [203]	
$[C_3mim][Cl]$	325 [56]	
$[C_3C_1mim][Cl]$	411 [203]	
$[C_4mim][Cl]$	342 [56]	
$[C_4C_1mim][Cl]$	372	
$[C_2mim][PF_6]$	335 [203]	
$[C_2C_1mim][PF_6]$	468 [203]	
$[C_3mim][PF_6]$	313 [203]	
$[C_3C_1mim][PF_6]$	351 [203]	
$[C_4mim][PF_6]$	283 [319, 281]	
$[C_4C_1mim][PF_6]$	313 [320]	

Tabelle A.4.: Literaturdaten für den Schmelzpunkt T_m und die dynamische Viskosität η bei 20 °C (falls nicht anders angegeben) für diverse Imidazolium–ILs mit oder ohne Methylgruppe in C(2)–Position.

IL	Bezugsquelle	Reinheitsgrad	Wassergehalt / ppm
$[C_2mim][NTf_2]$	iolitec GmbH	99 %	113
$[C_4mim][NTf_2]$	iolitec GmbH	99 %	325
$[C_6mim][NTf_2]$	iolitec GmbH	99 %	65
$[C_8mim][NTf_2]$	iolitec GmbH	99 %	154
$[C_2C_1mim][NTf_2]$	iolitec GmbH	99 %	57
$[1\text{-mim}][NTf_2]$	iolitec GmbH	98 %	fest
$[1,2\text{-dimim}][NTf_2]$	iolitec GmbH	98 %	fest
$[1,3\text{-dimim}][NTf_2]$	iolitec GmbH	99 %	56
$[1,2,3\text{-trimim}][NTf_2]$	iolitec GmbH	98 %	fest
$[C_2mim][BF_4]$	iolitec GmbH	>98 %	260
$[C_4mim][BF_4]$	iolitec GmbH	99 %	267
$[C_4C_1mim][BF_4]$	iolitec GmbH	99 %	385
$[C_2mim][NO_3]$	iolitec GmbH	>98 %	
$[C_4mim][NO_3]$	iolitec GmbH	98 %	250
$[C_2mim][SCN]$	iolitec GmbH	99 %	220
$[C_2mim][N(CN)_2]$	iolitec GmbH	>98 %	221
$[C_2mim][C(CN)_3]$	AG Verevkin	k.A.	
$[C_2mim][B(CN)_4]$	Merck KGaA	z. Synthese	
$[C_2mim][EtSO_4]$	iolitec GmbH	99 %	336
$[C_2mim][BuSO_4]$	Solvent Innovation	99 % purum	
$[C_2mim][TfO]$	iolitec GmbH	99 %	
$[C_2mim][FAP]$	Merck KGAaA	>99 % (high purity)	
$[EtNH_3][NO_3]$	iolitec GmbH	>97 %	251
$[PrNH_3][NO_3]$	iolitec GmbH	>97 %	288
$[Me_2NH_3][NO_3]$	iolitec GmbH	>97 %	249

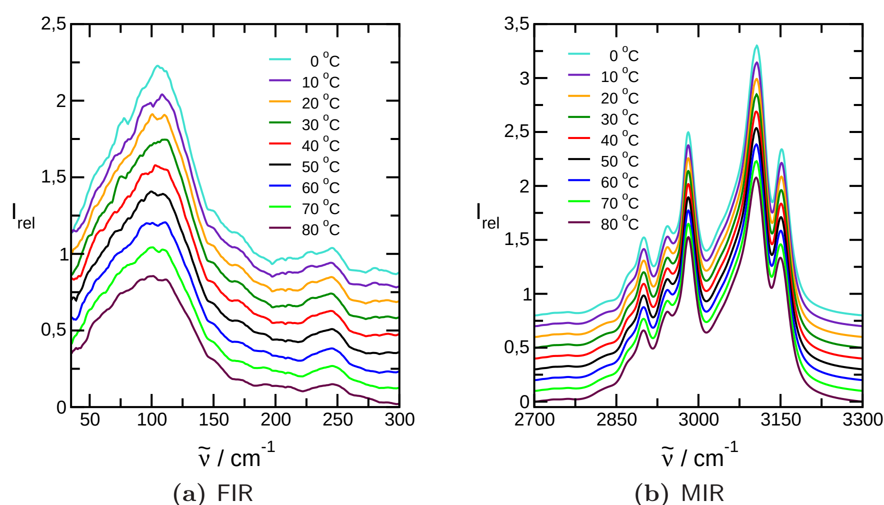
Tabelle A.5.: Bezugsquelle, Reinheitsgrad und mittels Karl–Fischer–Titration bestimmter Wassergehalt verwendeter ILs

A.3. Temperaturabhängige FTIR–Spektren



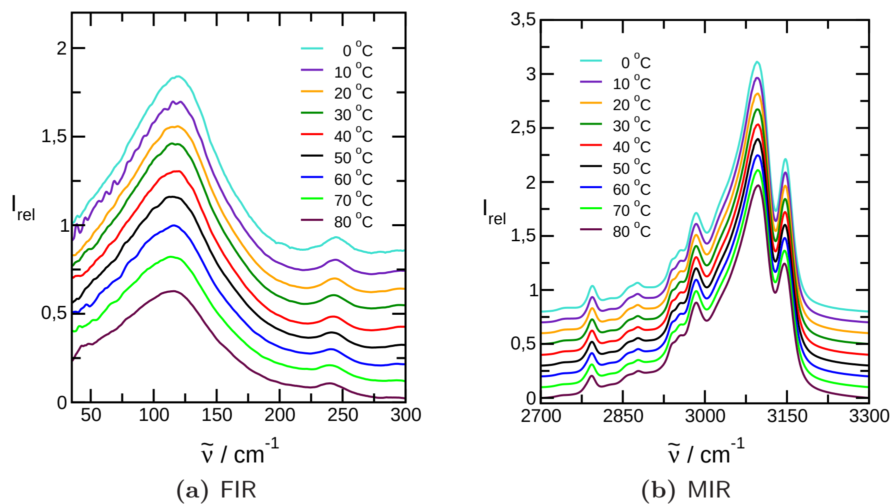
(a) FIR (b) MIR

Abbildung A.1.: Temperaturabhängige Spektren für [C_2mim][NTf_2] im fernen und mittleren Infrarot. Im mittleren Infrarot ist der C—H–Streckschwingungsbereich abgebildet.



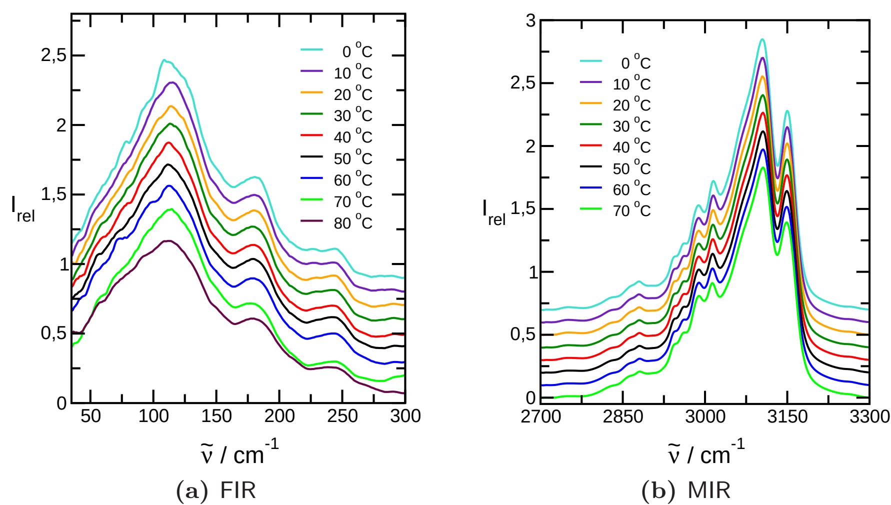
(a) FIR (b) MIR

Abbildung A.2.: Temperaturabhängige Spektren für [C_2mim][$EtSO_4$] im fernen und mittleren Infrarot. Im mittleren Infrarot ist der C—H–Streckschwingungsbereich abgebildet.



(a) FIR (b) MIR

Abbildung A.3.: Temperaturabhängige Spektren für $[C_2mim][SCN]$ im fernen und mittleren Infrarot. Im mittleren Infrarot ist der C—H–Streckschwingungsbereich abgebildet.



(a) FIR (b) MIR

Abbildung A.4.: Temperaturabhängige Spektren für $[C_2mim][N(CN)_2]$ im fernen und mittleren Infrarot. Im mittleren Infrarot ist der C—H–Streckschwingungsbereich abgebildet.

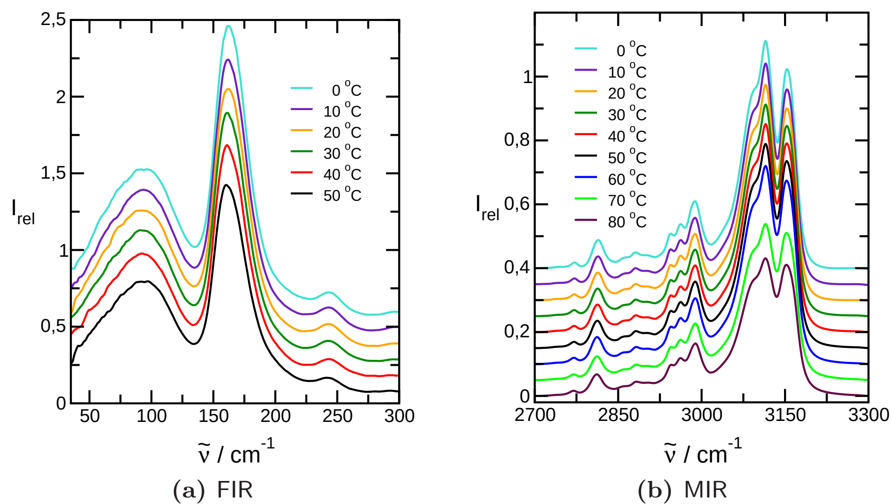


Abbildung A.5.: Temperaturabhängige Spektren für $[C_2mim][C(CN)_3]$ im fernen und mittleren Infrarot. Im mittleren Infrarot ist der C—H–Streckschwingungsbereich abgebildet.

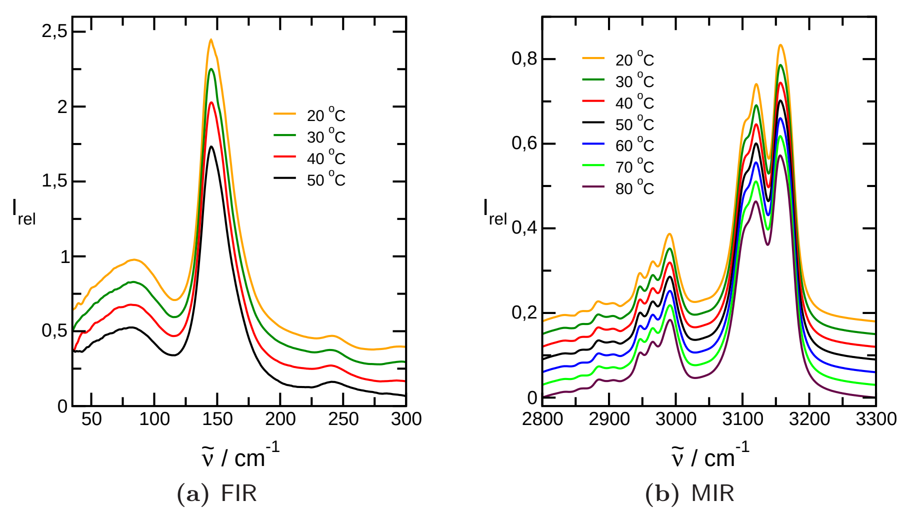
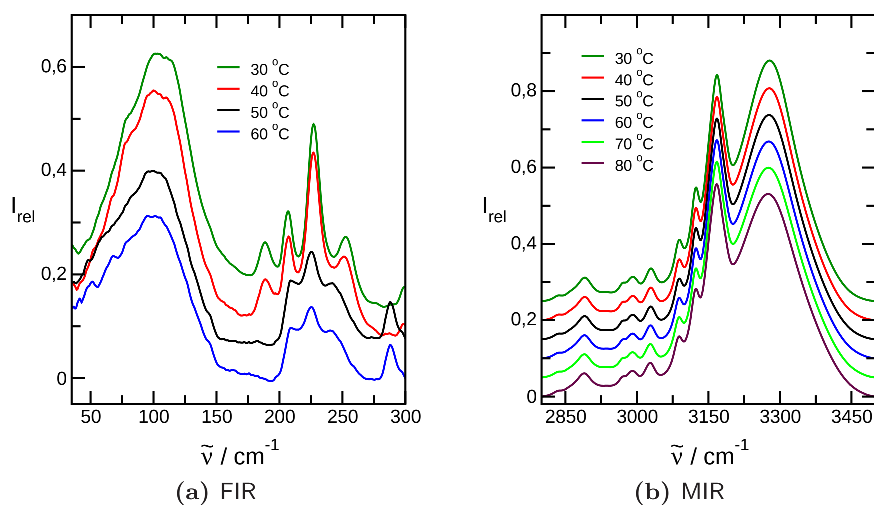
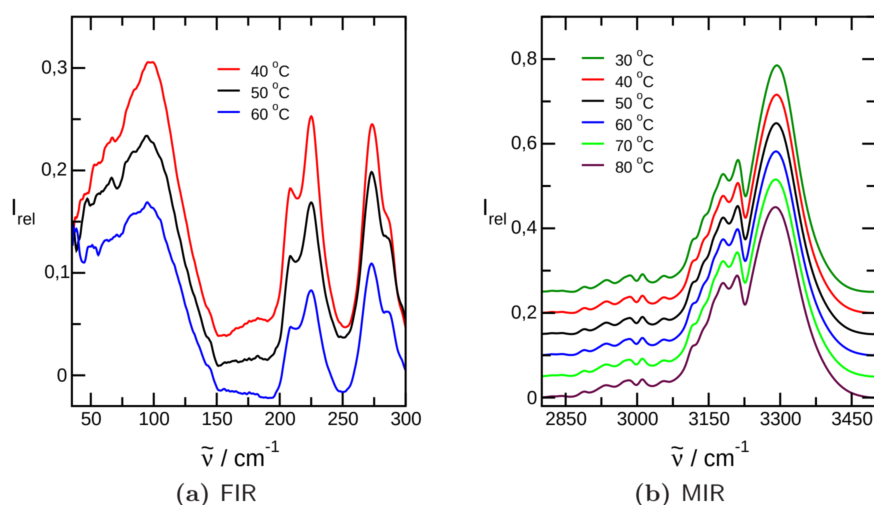


Abbildung A.6.: Temperaturabhängige Spektren für $[C_2mim][B(CN)_4]$ im fernen und mittleren Infrarot. Im mittleren Infrarot ist der C—H–Streckschwingungsbereich abgebildet.



(a) FIR (b) MIR

Abbildung A.7.: Temperaturabhängige Spektren für [1-mim][NTf_2] im fernen und mittleren Infrarot. Im mittleren Infrarot ist der C—H–Streckschwingungsbereich abgebildet.



(a) FIR (b) MIR

Abbildung A.8.: Temperaturabhängige Spektren für [1,2-Dimim][NTf_2] im fernen und mittleren Infrarot. Im mittleren Infrarot ist der C—H–Streckschwingungsbereich abgebildet.

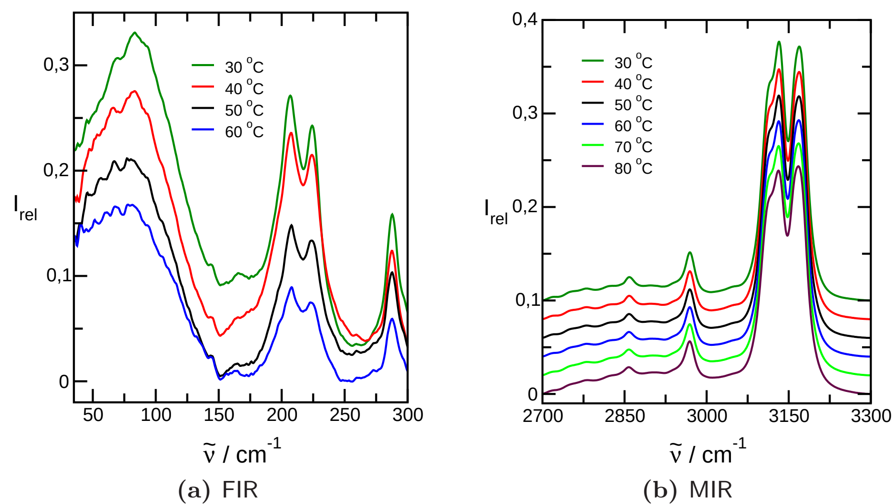


Abbildung A.9.: Temperaturabhängige Spektren für [1,3-Dimim][NTf_2] im fernen und mittleren Infrarot. Im mittleren Infrarot ist der C—H–Streckschwingungsbereich abgebildet.

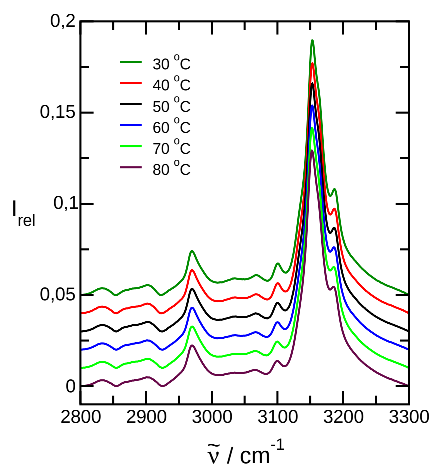


Abbildung A.10.: Temperaturabhängige Spektren für [1,2,3-Trimim][NTf_2] im mittleren Infrarot. Abgebildet ist der C—H–Streckschwingungsbereich.

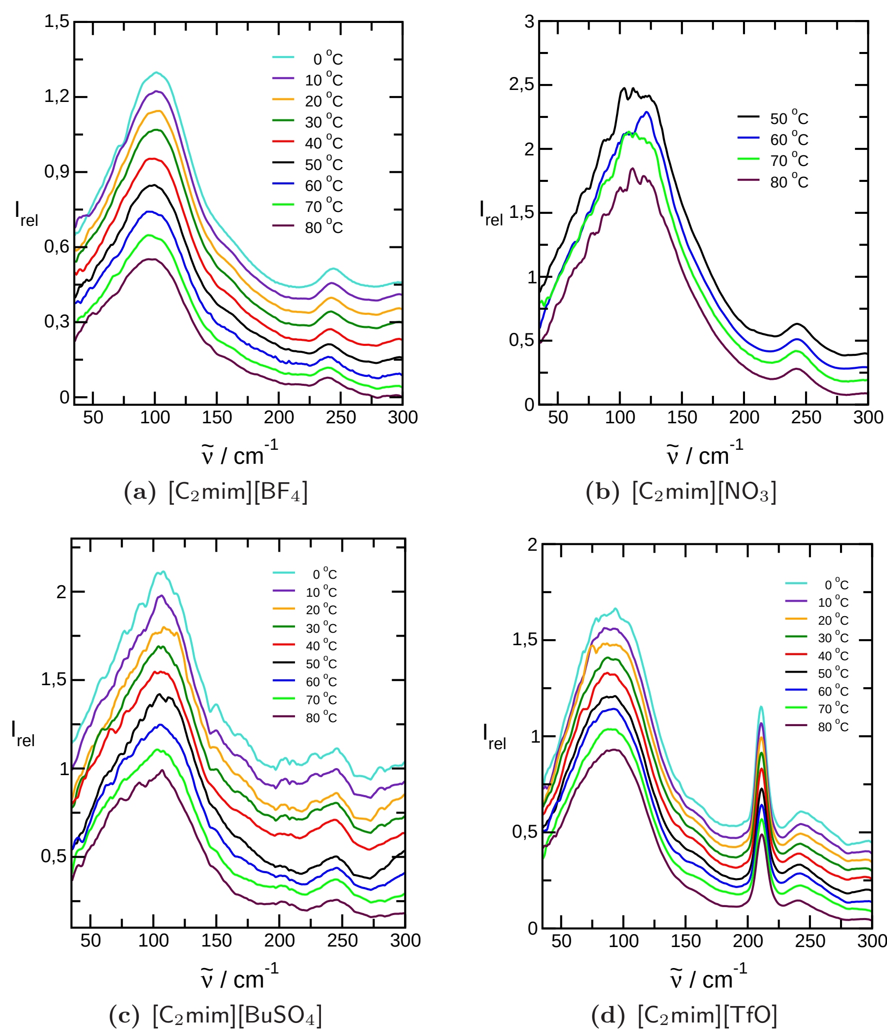
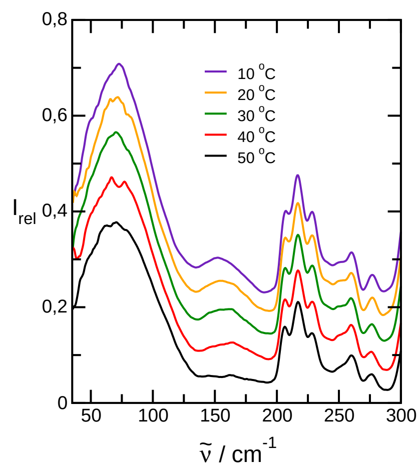
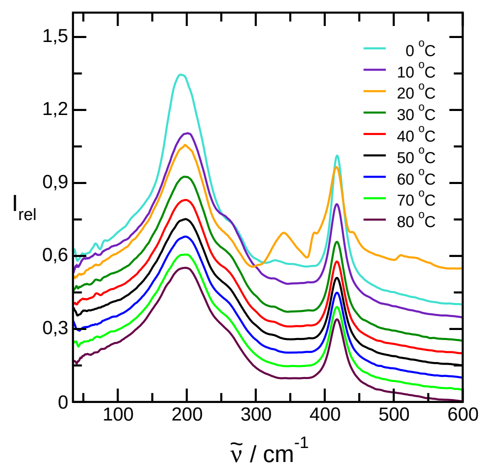


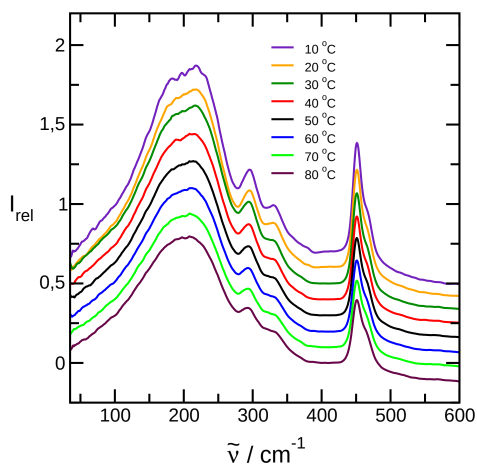
Abbildung A.11.: Temperaturabhängige Spektren für $[C_2mim][BF_4]$, $[C_2mim][NO_3]$, $[C_2mim][BuSO_4]$ und $[C_2mim][TfO]$ im fernen Infrarot.



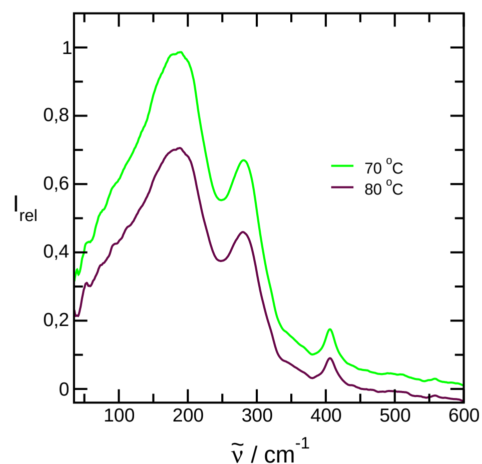
(a) [C_2mim][FAP]



(b) [$EtNH_3$][NO_3]



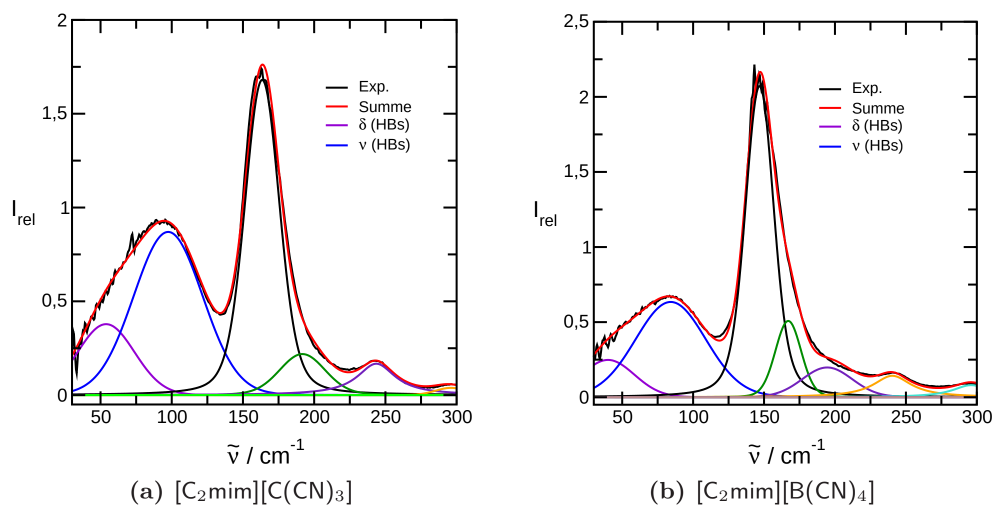
(c) [$PrNH_3$][NO_3]



(d) [Me_2NH_2][NO_3]

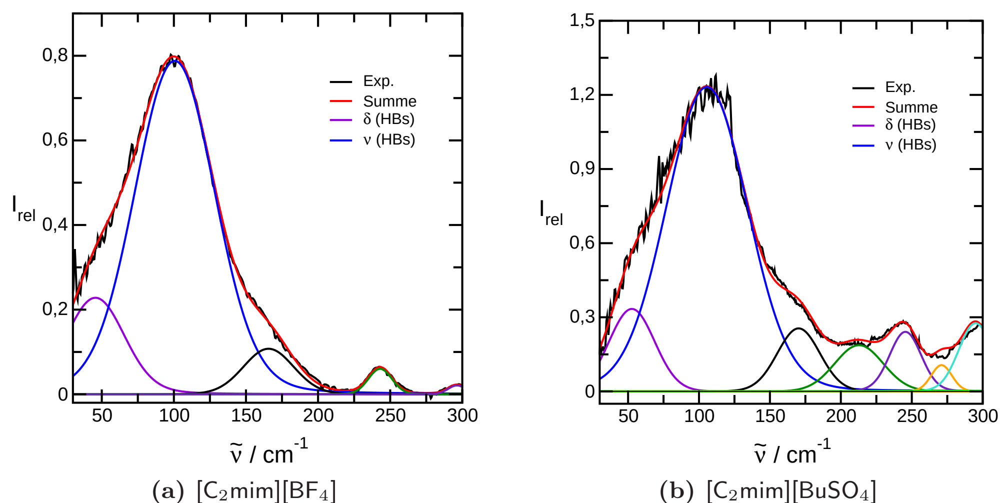
Abbildung A.12.: Temperaturabhängige Spektren für [C_2mim][FAP], [$EtNH_3$][NO_3], [$PrNH_3$][NO_3] und [Me_2NH_2][NO_3] im fernen Infrarot.

A.4. Entfaltete FTIR–Spektren



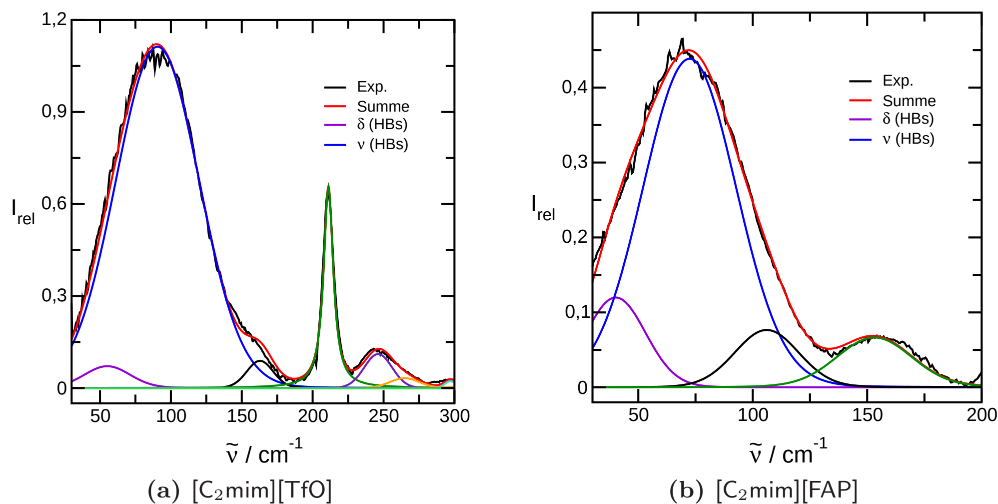
(a) $[C_2mim][C(CN)_3]$ (b) $[C_2mim][B(CN)_4]$

Abbildung A.13.: Entfaltete Ferninfrarotspektren bei 293 K für $[C_2mim][C(CN)_3]$ und $[C_2mim][B(CN)_4]$. Die beiden Beiträge mit den kleinsten Wellenzahlen repräsentieren Deformations- und Streckschwingungen der H–Brücken.



(a) $[C_2mim][BF_4]$ (b) $[C_2mim][BuSO_4]$

Abbildung A.14.: Entfaltete Ferninfrarotspektren bei 293 K für $[C_2mim][BF_4]$ und $[C_2mim][BuSO_4]$. Die beiden Beiträge mit den kleinsten Wellenzahlen repräsentieren Deformations- und Streckschwingungen der H–Brücken.



(a) [C_2mim][TfO] (b) [C_2mim][FAP]

Abbildung A.15.: Entfaltete Ferninfrarotspektren bei 293 K für [C_2mim][TfO] und [C_2mim][FAP]. Die beiden Beiträge mit den kleinsten Wellenzahlen repräsentieren Deformations- und Streckschwingungen der H–Brücken.

A.5. Berechnete Energien von IL–Aggregaten

IL	E_{B3LYP} Hartree	E^{CP}_{B3LYP} Hartree	E_{bin} pro Ion kJ/mol
$([EtNH_3][NO_3])_4$	-1664.52551187	-1664.513477559	-273.45
$([PrNH_3][NO_3])_4$	-1821.79699723	-1821.784201306	-274.82
$([Me_2NH_2][NO_3])_4$	-1664.490923390	-1664.482325255	-268.08
$[EtNH_3]^+$	-135.539296240		
$[PrNH_3]^+$	-174.855934641		
$[Me_2NH_2]^+$	-135.535594841		
NO_3^-	-280.380771114		

Tabelle A.6.: Mit B3LYP/6-31+G* berechnete Energien E_{B3LYP}, Energien mit Counterpoise–Korrektur E^{CP}_{B3LYP} sowie mittlere Bindungsenergien pro Ion E_{bin} für Tetramere der drei in dieser Arbeit untersuchten protischen ILs. Aufgeführt sind außerdem die Energien der Einzelionen.

IL	E_{RHF} Hartree	E_{RHF}^{CP} Hartree	E_{bin} pro Ion kJ/mol
$([C_2mim][SCN])_4$	-3311.950520070	-3311.883309470	-195.90
$([C_2mim][N(CN)_2])_4$	-2313.271346730	-2313.177718887	-192.25
$([C_2mim][C(CN)_3])_4$	-2614.577138140	-2614.500685866	-178.43
$([C_2mim][B(CN)_4])_4$	-2929.774453960	-2929.684537219	-160.57
$([C_2mim][SCN])_1$	-827.958686903	-827.948694777	-166.85
$([C_2mim][N(CN)_2])_1$	-578.287179831	-578.274376658	-165.92
$([C_2mim][C(CN)_3])_1$	-653.614481211	-653.601050238	-144.60
$([C_2mim][B(CN)_4])_1$	-732.415686654	-732.403079638	-136.87
$[C_2mim]^+$	-340.414132021		
SCN^-	-487.407464350		
$N(CN)_2^-$	-237.733852763		
$C(CN)_3^-$	-313.075117870		
$B(CN)_4^-$	-391.884685358		

Tabelle A.7.: Mit RHF/3-21G berechnete Energien E_{RHF}, Energien mit Counterpoise–Korrektur E_{RHF}^{CP} sowie mittlere Bindungsenergien pro Ion E_{bin} für Tetramere und Monomere von Ionenpaaren für vier in dieser Arbeit untersuchte Imidazolium–ILs. Aufgeführt sind außerdem die Energien der Einzelionen.

A.6. Deuterierung von Imidazolium–ILs

Aufgrund der Acidität des Protons in C(2)–Position lässt sich dort eine Deuterierung durch Isotopenaustausch unter einfachen Bedingungen erzielen wie von Dieter et al. beschrieben.[321] Eine Deuterierung an der C(4,5)–Position erfordert energischere Bedingungen oder Metallkatalysatoren. [322] In dieser Arbeit wird nach einer von Giernoth et al. [323] vorgestellten Vorschrift verfahren, die keine Katalyse durch Übergangsmetalle erfordert, sondern lediglich den Zusatz von Basen zur Unterstützung der Isotopenaustauschreaktion.

Für mit Wasser mischbare Imidazolium–ILs wird folgendermaßen vorgegangen:
Zur IL wird ein dreifacher Volumenüberschuss an D_2O gegeben und etwa 15 mol% K_2CO_3 hinzugefügt. Unter Schutzgasatmosphäre wird die Mischung für 24 h bei 60 °C gerührt. Anschließend wird überschüssiges D_2O am Rotationsverdampfer entfernt. Dem Rückstand werden 10 ml Dichlormethan zugefügt, die Mischung wird filtriert und anschließend das Dichlormethan am Rotationsverdampfer entfernt. Zum Rückstand wird abermals ein dreifacher Volumenüberschuss an D_2O gegeben und diesmal ohne Zusatz von Base für 24 h bei 60 °C unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Nach erneuter Entfernung von D_2O am Rotationsverdampfer wird das Produkt für 24 h im Hochvakuum getrocknet.

$[C_2mim][N(CN)_2]$-d_3: Einwaage 4.06 g IL, 0.20 g K_2CO_3 und 12.61 g D_2O; 2. Einwaage 11.73 g D_2O; Ausbeute 2.82 g Produkt (69 %)

$[C_2mim][EtSO_4]$-d_3: Einwaage 5.13 g IL, 0.20 g K_2CO_3 und 15.14 g D_2O; 2. Einwaage 14.97 g D_2O; Ausbeute 3.83 g Produkt (75 %)

$[C_2mim][SCN]$-d_3: Einwaage 5.35 g IL, 0.20 g K_2CO_3 und 16.41 g D_2O; 2. Einwaage 14.39 g D_2O; Ausbeute 3.85 g Produkt (72 %)

Da $[C_2mim][NTf_2]$ nicht mit Wasser mischbar ist, wird die Prozedur verändert:
Zu 5.46 g IL werden 23.99 g CH_3OD und ca. 0.65 g KOH gegeben. Die Mischung wird unter Schutzgasatmosphäre bei 60 °C für 48 h gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird solange $HNTf_2$ zugefügt, bis die Mischung neutral ist. Nach Entfernung von CH_3OD am Rotationsverdampfer wird der Rückstand mit 15 ml D_2O und 25 ml Dichlormethan versetzt und ausgeschüttelt (insgesamt dreimal). Die organischen Phasen werden vereinigt und Dichlormethan am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird anschließend für 24 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 3.94 g (72 %). Die erhaltenen Produkte weisen einen Deuterierungsgrad von 90 % auf (^{1}H–NMR).

Literaturverzeichnis

[1] P. Wasserscheid & T. Welton (Hg.): *Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley VCH Verlag GmbH & Co., KGaA, Weinheim, 2. Auflage (**2007**).

[2] R. D. Rogers & K. R. Seddon: "Ionic Liquids – Solvents of the Future?" *Science 302*, 792–793 (**2003**).

[3] D. R. MacFarlane & K. R. Seddon: "Ionic Liquids – Progress on the fundamental issues". *Aust. J. Chem. 60*, 3–5 (**2007**).

[4] S. Gabriel & J. Weiner: "Ueber einige Abkömmlinge des Propylamins". *Ber. dt. chem. Ges. 21*, 2669–2679 (**1888**).

[5] P. Walden: "Ueber die Molekulargrösse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze". *Bull Acad. Imp. Sci. St. Petersburg 8*, 405–422 (**1914**).

[6] J. S. Wilkes: "A short history of ionic liquids – from molten salts to neoteric solvents". *Green Chem. 4*, 73–80 (**2002**).

[7] R. J. Gale, B. Gilbert & R. A. Osteryoung: "Raman spectra of molten aluminum chloride: 1–butylpyridinium cloride systems at ambient temperatures". *Inorg. Chem. 17*, 2728–2729 (**1978**).

[8] C. L. Hussey: "Room temperature haloaluminate ionic liquids. Novel solvents for transition metal solution chemistry". *Pure & Appl. Chem. 60*, 1763–1772 (**1988**).

[9] F. Endres & S. Z. E. Abedin: "Air and water stable ionic liquids in physical chemistry". *Phys. Chem. Chem. Phys. 8*, 2101–2116 (**2006**).

[10] J. S. Wilkes & M. J. Zaworotko: "Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids". *J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1992*, 965–967 (**1992**).

[11] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, H. L. Munro, R. K. Rasheed & V. Tambyrajah: "Preparation of novel, moisture stable, Lewis–acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains". *Chem. Comm. 2001*, 2010–2011 (**2001**).

[12] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, R. P. Swatloski, G. A. Broker, W. R. Pitner, K. R. Seddon & R. D. Rogers: "Efficient, halide free synthesis of new, low cost ionic liquids: 1,3-dialkylimidazolium salts containing methyl- and ethylsulfate anions". *Green Chem. 4*, 407–413 (**2002**).

[13] D. R. MacFarlane, S. A. Forsyth, J. Golding & G. B. Deacon: "Ionic liquids based on imidazolium, ammonium and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion". *Green Chem. 4*, 444–448 (**2002**).

[14] S. A. Forsyth, S. R. Batten, Q. Dai & D. R. MacFarlane: "Ionic Liquids Based on Imidazolium and Pyrrolidinium Salts of the Tricyanomethanide Anion". *Aust. J. Chem. 57*, 121–124 (**2004**).

[15] D. Gerhard, S. C. Alpaslan, H. J. Gores, M. Uerdingen & P. Wasserscheid: "Trialkylsulfonium dicyanamides – a new family of ionic liquids with very low viscosities". *Chem. Comm. 2005*, 5080–5082 (**2005**).

[16] H. Ohno & K. Fukumoto: "Amino Acid Ionic Liquids". *Acc. Chem. Res. 40*, 1122–1129 (**2007**).

[17] S. A. Forsyth, J. M. Pringle & D. R. MacFarlane: "Ionic Liquids – An Overview". *Aust. J. Chem. 57*, 113–119 (**2004**).

[18] F. Endres, D. R. MacFarlane & A. Abbott (Hg.): *Electrodeposition from Ionic Liquids*. Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (**2008**).

[19] R. D. Rogers, K. R. Seddon & S. Volkov (Hg.): *Green Industrial Applications of Ionic Liquids, NATO Science Series*. Kluwer Academic Publishing, Dordrecht, Niederlande (**2002**).

[20] K. R. Seddon: "Ionic liquids – A taste of the future". *Nature Mat. 2*, 363–365 (**2003**).

[21] M. Smiglak, A. Metlen & R. D. Rogers: "The Second Evolution of Ionic Liquids: From Solvents and Separations to Advanced Materials – Energetic Examples from the Ionic Liquid Cookbook". *Acc. Chem. Res. 40*, 1182–1192 (**2007**).

[22] A. Hammerl, G. Holl, M. Kaiser, T. M. Klapötke, R. Kranzle & M. Vogt: "*N,N'*-Diorganylsubstituted Hydrazinium Azides". *Z. Anorg. Allg. Chem. 628*, 322–325 (**2002**).

[23] P. Wasserscheid: "Volatile times for ionic liquids". *Nature 439*, 797 (**2006**).

[24] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperança, M. A. Gilea, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon & J. A. Widegren: "The distillation and volatility of ionic liquids". *Nature 439*, 831–834 (**2006**).

[25] T. Welton: "Room–Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis". *Chem. Rev. 99*, 2071–2083 (**1999**).

[26] J. Dupont, R. F. de Souza & P. A. Z. Suarez: "Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis". *Chem. Rev. 102*, 3667–3692 (**2002**).

[27] N. V. Plechkova & K. R. Seddon: "Applications of ionic liquids in the chemical industry". *Chem. Soc. Rev. 37*, 123–150 (**2008**).

[28] T. Torimoto, T. Tsuda, K. Okazaki & S. Kuwabata: "New Frontiers in Materials Science Opened by Ionic Liquids". *Adv. Mat. 22*, 1196–1221 (**2010**).

[29] T. Tsuda & C. L. Hussey: "Electrochemical Applications of Room–Temperature Ionic Liquids". *Electrochem. Soc. Interface, Spring 2007*, 42–49 (**2007**).

[30] D. R. MacFarlane, M. Forsyth, P. C. Howlett, J. M. Pringle, J. Sun, G. Annat, W. Neil & E. I. Izgorodina: "Ionic Liquids in Electrochemical Devices and Processes: Managing Interfacial Electrochemistry". *Acc. Chem. Res. 40*, 1165–1173 (**2007**).

[31] S. Z. E. Abedin & F. Endres: "Ionic Liquids: The Link to High–Temperature Molten Salts?" *Acc. Chem. Res. 40*, 1106–1113 (**2007**).

[32] M.-D. Bermudez, A.-E. Jimenez, J. Sanes & F.-J. Carrion: "Ionic Liquids as Advanced Lubricant Fluids". *Molecules 14*, 2888–2908 (**2009**).

[33] C. E. Song: "Enantioselective chemo- and bio–catalysis in ionic liquids". *Chem. Comm. 2004*, 1033–1043 (**2004**).

[34] G. A. Baker, S. N. Baker, S. Pandey & F. V. Bright: "An analytical view of ionic liquids". *Analyst 130*, 800–808 (**2005**).

[35] X. Han & D. W. Armstrong: "Ionic Liquids in Separations". *Acc. Chem. Res. 40*, 1079–1086 (**2007**).

[36] S. Dreyer & U. Kragl: "Ionic Liquids for Aqueous Two–Phase Extraction and Stabilization of Enzymes". *Biotechnol. Bioeng. 99*, 1416–1424 (**2008**).

[37] T. Predel, E. Schlücker, P. Wasserscheid, D. Gerhard & W. Arlt: "Ionic Liquids as Operating Fluids in High Pressure Applications". *Chem. Eng. Technol. 30*, 1475–1480 (**2007**).

[38] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey & R. D. Rogers: "Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids". *J. Am. Chem. Soc. 124*, 4974–4975 (**2002**).

[39] R. Rinaldi & F. Schüth: "Mit Salz aus Holz Zucker gewinnen". *Spektrum der Wissenschaft, April 2009*, 20–22 (**2009**).

[40] M. Freemantle: "Designer Solvents". *Chem. Eng. News 76*, 32–37 (**1998**).

[41] H. Weingärtner: "Understanding Ionic Liquids at the Molecular Level: Facts, Problems, and Controversies". *Angew. Chem. Int. Ed. 47*, 654–670 (**2008**).

[42] J. F. Wishart & J. E. W. Castner: "The Physical Chemistry of Ionic Liquids". *J. Phys. Chem. B 111*, 4639–4640 (**2007**).

[43] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu & X. Zhang: "Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation". *J. Phys. Chem. Ref. Data 35*, 1475–1517 (**2006**).

[44] A. R. Katritzky, A. Lomaka, R. Petrukhin, R. Jain, M. Karelson, A. E. Visser & R. D. Rogers: "QSPR Correlation of the Melting Point for Pyridinium Bromides, Potential Ionic Liquids". *J. Chem. Inf. Comput. Sci. 42*, 71–74 (**2002**).

[45] A. R. Katritzky, R. Jain, A. Lomaka, R. Petrukhin, M. Karelson, A. E. Visser & R. D. Rogers: "Correlation of the Melting Points of Potential Ionic Liquids (Imidazolium Bromides and Benzimidazolium Bromides) Using the CODESSA Program". *J. Chem. Inf. Comput. Sci. 42*, 225–231 (**2002**).

[46] A. R. Katritzky, R. Jain, A. Lomaka, R. Petrukhin, M. Karelson, A. E. Visser & R. D. Rogers: "Errata: Correlation of the Melting Points of Potential Ionic Liquids (Imidazolium Bromides and Benzimidazolium Bromides) Using the CODESSA Program". *J. Chem. Inf. Comput. Sci. 45*, 533–534 (**2005**).

[47] S. Trohalaki & R. Pachter: "Prediction of Melting Points for Ionic Liquids". *QSAR Comb. Sci. 24*, 485–490 (**2005**).

[48] S. Trohalaki, R. Pachter, G. W. Drake & T. Hawkins: "Quantitative Structure–Property Relationships for Melting Points and Densities of Ionic Liquids". *Energy & Fuels 19*, 279–284 (**2005**).

[49] D. M. Eike, J. F. Brennecke & E. J. Maginn: "Predicting melting points of quaternary ammonium ionic liquids". *Green Chem. 5*, 323–328 (**2003**).

[50] M. Deetlefs, K. R. Seddon & M. Shara: "Predicting physical properties of ionic liquids". *Phys. Chem. Chem. Phys. 8*, 642–649 (**2006**).

[51] I. Krossing, J. M. Slattery, C. Daguenet, P. J. Dyson, A. Oleinikova & H. Weingärtner: "Why Are Ionic Liquids Liquid? A Simple Explanation Based on Lattice and Solvation Energies". *J. Am. Chem. Soc. 128*, 13427–13434 (**2006**).

[52] J. M. Slattery, C. Daguenet, P. J. Dyson, T. J. S. Schubert & I. Krossing: "How to predict the physical properties of ionic liquids: A volume based approach". *Angew. Chem. Int. Ed. 46*, 5384–5388 (**2007**).

[53] K. Swiderski, A. McLean, C. M. Gordon & D. H. Vaughan: "Estimates of internal energies of vaporisation of some room temperature ionic liquids". *Chem. Comm. 2004*, 2178–2179 (**2004**).

[54] L. P. N. Rebelo, J. N. C. Lopes, J. M. S. S. Espererança & E. Filipe: "On the Critical Temperature, Normal Boiling Point, and Vapor Pressure of Ionic Liquids". *J. Phys. Chem. B. 109*, 6040–6043 (**2005**).

[55] I. Krossing & J. M. Slattery: "Semi–Empirical Methods to Predict the Physical Properties of Ionic Liquids: An Overview of Recent Developments". *Z. Phys. Chem. 220*, 1343–1359 (**2006**).

[56] E. A. Turner, C. C. Pye & R. D. Singer: "Use of ab initio calculations toward the rational design of room temperature ionic liquids". *J. Phys. Chem. A 107*, 2277–2288 (**2003**).

[57] H. Markusson, J.-P. Belières, P. Johansson, C. A. Angell & P. Jacobsson: "Prediction of Macroscopic Properties of Protic Ionic Liquids by Ab Initio Calculations". *J. Phys. Chem. A 111*, 8717–8723 (**2007**).

[58] K. E. Gutowski, J. D. Holbrey, R. D. Rogers & D. A. Dixon: "Prediction of the Formation and Stabilities of Energetic Salts and Ionic Liquids based on ab Initio Electronic Structure Calculations". *J. Phys. Chem. B 109*, 23196–23208 (**2005**).

[59] P. A. Hunt: "The simulation of imidazolium–based ionic liquids". *Mol. Sim. 32*, 1–10 (**2006**).

[60] O. Borodin: "Relation between heat of vaporization, ion transport, molar volume and cation–anion binding energy for ionic liquids". *J. Phys. Chem. B 113*, 12353–12357 (**2009**).

[61] S. P. Verevkin: "Predicting Enthalpy of Vaporization of Ionic Liquids: A Simple Rule for a Complex Property". *Angew. Chem. Int. Ed. 47*, 5071–5074 (**2008**).

[62] F. Weinhold & C. R. Landis: *Valency and Bonding – A Natural Bond Orbital Donor–Acceptor Perspective.* Cambridge University Press, Cambridge, England (**2005**).

[63] H. Weingärtner, A. Knocks, W. Schrader & U. Kaatze: "Dielectric Spectroscopy of the Room Temperature Molten Salt Ethylammonium Nitrate". *J. Phys. Chem. A 105*, 8646–8650 (**2001**).

[64] C. Wakai, A. Oleinikova, M. Ott & H. Weingärtner: "How Polar Are Ionic Liquids? Determination of the Static Dieletric Constant of an Imidazolium–based Ionic Liquid by Microwave Dielectric Spectroscopy". *J. Phys. Chem. B 109*, 17028–17030 (**2005**).

[65] C. Daguenet, P. J. Dyson, I. Krossing, A. Oleinikova, J. S. Slattery, C. Wakai & H. Weingärtner: "Dielectric Response of Imidazolium–Based Room–Temperature Ionic Liquids". *J. Phys. Chem. B 110*, 12682–2688 (**2006**).

[66] H. Weingärtner, P. Sasisanker, C. Daguenet, P. J. Dyson, I. Krossing, J. M. Slattery & T. Schubert: "The Dielectric Response of Room–Temperature Ionic Liquids: Effect of Cation Variation". *J. Phys. Chem. B 111*, 4775–4780 (**2007**).

[67] A. Stoppa, J. Hunger, R. Buchner, G. Hefter, A. Thoman & H. Helm: "Interactions and Dynamics in Ionic Liquids". *J. Phys. Chem. B 112*, 4854–4858 (**2008**).

[68] J. Hunger, A. Stoppa, R. Buchner & G. Hefter: "From Ionic Liquid to Electrolyte Solution: Dynamics of 1-*N*-Butyl-3-*N*-methylimidazolium". *J. Phys. Chem. B 112*, 12913–12919 (**2008**).

[69] J. Hunger, A. Stoppa, R. Buchner & G. Hefter: "Dipole Correlations in the Ionic Liquid 1-*N*-Ethyl-3-*N*-methylimidazolium Ethylsulfate and Its Binary Mixtures with Dichloromethane". *J. Phys. Chem. B 113*, 9527–9537 (**2009**).

[70] J. Hunger, A. Stoppa, S. Schrödle, G. Hefter & R. Buchner: "Temperature Dependence of the Dielectric Properties and Dynamics of Ionic Liquids". *ChemPhysChem 10*, 723–733 (**2009**).

[71] G. Giraud, C. M. Gordon, I. R. Dunkin & K. Wynne: "The effects of anion and cation substitution on the ultrafast solvent dynamics of ionic liquids: A time–resolved optical Kerr–effect spectroscopic study". *J. Chem. Phys. 119*, 464–477 (**2003**).

[72] H. Shirota, A. M. Funston, J. F. Wishart & J. E. W. Castner: "Ultrafast dynamics of pyrrolidinium cation ionic liquids". *J. Chem. Phys. 122*, 184512/1–184512/12 (**2005**).

[73] H. Shirota & J. E. W. Castner: "Physical Properties and Intermolecular Dynamics of an Ionic Liquid Compared with Its Isoelectronic Neutral Binary Solution". *J. Phys. Chem. A 109*, 9388–9392 (**2005**).

[74] J. E. W. Castner, J. F. Wishart & H. Shirota: "Intermolecular Dynamics, Interactions, and Solvation in Ionic Liquids". *Acc. Chem. Res. 40*, 1217–1227 (**2007**).

[75] B.-R. Hyun, S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch & E. L. Quitevis: "Intermolecular Dynamics of Room–Temperature Ionic Liquids: Femtosecond Optical Kerr Effect Measurements on 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imides". *J. Phys. Chem. A 106*, 7579–7585 (**2002**).

[76] D. Xiao, J. R. Rajian, S. Li, R. A. Bartsch & E. L. Quitevis: “Additivity in the Optical Kerr Effect Spectra of Binary Ionic Liquid Mixtures: Implications for Nanostructural Organization”. *J. Phys. Chem. B 110*, 16174–16178 (**2006**).

[77] D. Xiao, J. L. G. Hines, R. A. Bartsch & E. L. Quitevis: “Intermolecular Vibrational Motions of Solute Molecules Confined in Nonpolar Domains of Ionic Liquids”. *J. Phys. Chem. B 113*, 4544–4548 (**2009**).

[78] J. Sangoro, C. Iacob, A. Serghei, S. Naumov, P. Galvosas, J. Kärger, C. Wespe, F. Bordusa, A. Stoppa, J. Hunger, R. Buchner & F. Kremer: “Electrical conductivity and translational diffusion in the 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid”. *J. Chem. Phys. 128*, 21509/1–214509/5 (**2008**).

[79] D. A. Turton, J. Hunger, A. Stoppa, G. Hefter, A. Thoman, M. .Walther, R. Buchner & K. Wynne: “Dynamics of Imidazolium Ionic Liquids from a Combined Dielectric Relaxation and Optical Kerr Effect Study: Evidence for Mesoscopic Aggregation”. *J. Am. Chem. Soc. 131*, 11140–11146 (**2009**).

[80] M. L. T. Asaki, A. Redondo, T. A. Zawodzinski & A. J. Taylor: “Dielectric relaxation and underlying dynamics of acetonitrile and 1-ethyl-3-methylimidazolium triflate mixtures using THz transmission spectroscopy”. *J. Chem. Phys. 116*, 10377–10385 (**2002**).

[81] K. Yamamoto, M. Tani & M. Hangyo: “Terahertz Time–Domain Spectroscopy of Imidazolium Ionic Liquids”. *J. Phys. Chem. B 111*, 4854–4859 (**2007**).

[82] M. Koeberg, C.-C. Wu, D. Kim & M. Bonn: “THz dielectric relaxation of ionic liquid:water mixtures”. *Chem. Phys. Lett. 439*, 60–65 (**2007**).

[83] R. Karmakar & A. Samanta: “Solvation Dynamics of Coumarin-153 in a Room–Temperature Ionic Liquid”. *J. Phys. Chem. A 106*, 4447–4452 (**2002**).

[84] R. Karmakar & A. Samanta: “Dynamics of Solvation of the Fluorescent State of Some Electron Donor–Acceptor Molecules in Room–Temperature Ionic Liquids, [BMIM][($CF_3SO_2)_2N$] and [EMIM][($CF_3SO_2)_2N$]”. *J. Phys. Chem. A 107*, 7340–7346 (**2003**).

[85] J. A. Ingram, R. S. Moog, N. Ito, R. Biswas & M. Maroncelli: “Solute Rotation and Solvation Dynamics in a Room–Temperature Ionic Liquid”. *J. Phys. Chem. B 107*, 5926–5932 (**2003**).

[86] N. Ito, S. Arzhantsev, M. Heitz & M. Maroncelli: “Solvation Dynamics and Rotation of Coumarin 153 in Alkylphosphonium Ionic Liquids”. *J. Phys. Chem. B 108*, 5771–5777 (**2004**).

[87] A. Triolo, O. Russina, V. Arrighi, F. Juranyi, S. Janssen & C. M. Gordon: "Quasielastic neutron scattering characterization of the relaxation processes in a room temperature ionic liquid". *J. Chem. Phys. 119*, 8549–8557 (**2003**).

[88] A. Triolo, O. Russina, C. Hardacre, M. Nieuwenhuyzen, M. A. Gonzalez & H. Grimm: "Relaxation Processes in Room Temperature Ionic Liquids: The Case of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate". *J. Phys. Chem. B 109*, 22061–22066 (**2005**).

[89] C. G. Hanke, S. L. Price & R. M. Lynden-Bell: "Intermolecular potentials for simulations of liquid imidaziolium salts". *Mol. Phys. 99*, 801–809 (**2001**).

[90] Z. Liu, S. Huang & W. Wang: "A Refined Force Field for Molecular Simulation of Imidazolium–Based Ionic Liquids". *J. Phys. Chem. B 108*, 12978–12989 (**2004**).

[91] J. N. C. Lopes, J. Deschamps & A. A. H. Pádua: "Modeling ionic liquids using a systematic all-atom force field". *J. Phys. Chem. B 108*, 2038–2047 (**2004**).

[92] T. Köddermann, D. Paschek & R. Ludwig: "Molecular dynamics simulations of ionic liquids: A reliable description of structure, thermodynamics and dynamics". *ChemPhysChem 8*, 2464–2470 (**2007**).

[93] C. Cadena, Q. Zhao, R. Q. Snurr & E. J. Maginn: "Molecular Modeling and Experimental Studies of the Thermodynamic and Transport Properties of Pyridinium–Based Ionic Liquids". *J. Phys. Chem. B 110*, 2821–2832 (**2006**).

[94] T. Köddermann, D. Paschek & R. Ludwig: "Ionic liquids: Dissecting the enthalpies of vaporization". *ChemPhysChem 9*, 549–555 (**2008**).

[95] E. J. Maginn: "Atomistic Simulation of the Thermodynamic and Transport Properties of Ionic Liquids". *Acc. Chem. Res. 40*, 1200–1207 (**2007**).

[96] R. M. Lynden-Bell, M. G. D. Pópolo, T. G. A. Youngs, J. Kohanoff, C. G. Hanke, J. B. Harper & C. C. Pinilla: "Simulations of Ionic Liquids, Solutions, and Surfaces". *Acc. Chem. Res. 40*, 1138–1145 (**2007**).

[97] M. G. D. Pópolo, R. M. Lynden-Bell & J. Kohanoff: "Ab Initio Molecular Dynamics Simulation of a Room Temperature Ionic Liquid". *J. Phys. Chem. B 109*, 5895–5902 (**2005**).

[98] B. L. Bhargava & S. Balasubramanian: "Intermolecular structure and dynamics in an ionic liquid: A Car–Parrinello molecular dynamics simulation study of 1,3-dimethylimidazolium chloride". *Chem. Phys. Lett. 417*, 486–491 (**2006**).

[99] Z. Meng, A. Dölle & W. R. Carper: "Gas phase model of an ionic liquid: semi–empirical and ab initio bonding and molecular structure". *J. Mol. Struct. (Theochem) 585*, 119–128 (**2002**).

[100] P. A. Hunt, B. Kirchner & T. Welton: "Characterising the Electronic Structure of Ionic Liquids: An Examination of the 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride Ion Pair". *Chem. Eur. J. 12*, 6762–6775 (**2006**).

[101] Y. Wang, H. Li & S. Han: "The chemical nature of the $^{+}$C—H···X^{-} (X = Cl or Br) interaction in imidazolium halide ionic liquids". *J. Chem. Phys. 124*, 044504/1–044504/8 (**2006**).

[102] S. Zahn & B. Kirchner: "Validation of Dispersion–Corrected Density Functional Theory Approaches for Ionic Liquid Systems". *J. Phys. Chem. A 112*, 8430–8435 (**2008**).

[103] R.Ludwig: "Thermodynamic properties of ionic liquids – a cluster approach". *Phys. Chem. Chem. Phys. 10*, 4333–4339 (**2008**).

[104] R. W. Berg, M. Deetlefs, K. R. Seddon, I. Shim & J. M. Thompson: "Raman and ab Initio Studies of Simple and Binary 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids". *J. Phys. Chem. B 109*, 19018–19025 (**2005**).

[105] Y. Umebayashi, T. Fujimori, T. Sukizaki, M. Asada, K. Fujii, R. Kanzaki & S. Ishiguro: "Evidence of Conformational Equilibrium of 1-Ethyl-3-methylimidazolium in Its Ionic Liquid Salts: Raman Spectroscopic Study and Quantum Chemical Calculations". *J. Phys. Chem. A 109*, 8976–8982 (**2005**).

[106] K. Fujii, T. Fujimori, T. Takamuku, R. Kanzaki, Y. Umebayashi & S. Ishiguro: "Conformational Equilibrium of Bis(trifluoromethanesulfonyl) Imide Anion of a Room–Temperature Ionic Liquid: Raman Spectroscopic Study and DFT Calculations". *J. Phys. Chem. B 110*, 8179–8183 (**2006**).

[107] J. C. Lassègues, J. Grondin, R. Holomb & P. Johansson: "Raman and ab initio study of the conformational isomerism in the 1-ethyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid". *J. Raman Spectrosc. 38*, 551–558 (**2007**).

[108] N. E. Heimer, R. E. D. Sesto, Z. Meng, J. S. Wilkes & W. R. Carper: "Vibrational spectra of imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids". *J. Mol. Liq. 124*, 84–95 (**2006**).

[109] E. R. Talaty, S. Raja, V. J. Storhaug, A. Dölle & W. R. Carper: "Raman and Infrared Spectra and ab Initio Calculations of C_{2-4}MIM Imidazolium Hexafluorophosphate Ionic Liquids". *J. Phys. Chem. B 108*, 13177–13184 (**2004**).

[110] S. A. Katsyuba, E. E. Zvereva, A. Vidiš & P. J. Dyson: "Application of Density Functional Theory and Vibrational Spectroscopy Toward the Rational Design of Ionic Liquids". *J. Phys. Chem. A 111*, 352–370 (**2007**).

[111] A. Yokozeki, D. Kasprzak & M. Shiflett: “Thermal effect on C—H stretching vibrations of the imidazolium ring in ionic liquids”. *Phys. Chem. Chem. Phys. 9*, 5018–5026 (**2007**).

[112] K. Iwata, H. Okajima, S. Saha & H. Hamaguchi: “Local Structure Formation in Alkyl–imidazolium–Based Ionic Liquids as Revealed by Linear and Nonlinear Raman Spectroscopy”. *Acc. Chem. Res. 40*, 1174–1181 (**2007**).

[113] M. C. C. Ribeiro: “Correlation between Quasielastic Raman Scattering and Configurational Entropy in an Ionic Liquid”. *J. Phys. Chem. B 111*, 5008–5015 (**2007**).

[114] M. C. C. Ribeiro: “Low–frequency Raman spectra and fragility of imidazolium ionic liquids”. *J. Chem. Phys. 133*, 024503/1–024503/6 (**2010**).

[115] S. Zahn, F. Uhlig, J. Thar, C. Spickermann & B. Kirchner: “Intermolecular Forces in an Ionic Liquid ([Mmim][Cl]) versus Those in a Typical Salt (NaCl)”. *Angew. Chem. Int. Ed. 47*, 3639–3641 (**2008**).

[116] M. G. D. Pópolo, J. Kohanoff, R. M. Lynden-Bell & C. Pinilla: “Clusters, Liquids and Crystals of Dialkylimidazolium Salts. A Combined Perspective from ab Initio and Classical Computer Simulations”. *Acc. Chem. Res. 40*, 1156–1164 (**2007**).

[117] A. K. Abdul-Sada, A. M. Greenway, P. B. Hitchcock, T. J. Mohammed, K. R. Seddon & J. R. Zora: “Upon the Structure of Halogenoaluminate Ionic Liquids”. *J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1986*, 1753–1754 (**1986**).

[118] A. G. Avent, P. A. Chaloner, M. P. Day, K. R. Seddon & T. Welton: “Evidence for Hydrogen Bonding in Solutions of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Halides, and its Implications for Room–temperature Halogenoaluminate(III) Ionic Liquids”. *J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1994*, 3405–3413 (**1994**).

[119] J. D. Holbrey, W. M. Reichert & R. D. Rogers: “Crystal structures of imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)–imide ionic liquid salts: the first organic salt with a *c*is–TFSI anion conformation”. *Chem. Comm. 2004*, 2267–2271 (**2004**).

[120] G. Bentivoglio, A. Schwärzler, K. Wurst, V. Kahlenberg, G. Nauer, G. Bonn, H. Schottenberger & G. Laus: “Hydrogen Bonding in the Crystal Structures of New Imidazolium Triflimide Protic Ionic Liquids”. *J. Chem. Crystallogr. 39*, 662–668 (**2009**).

[121] J.-F. Huang, P.-Y. Chen, I.-W. Sun & S. P. Wang: “NMR evidence of hydrogen bonding in 1-ethyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborate room temperature ionic liquid”. *Inorg. Chim. Acta 320*, 7–11 (**2001**).

[122] J. D. Tubbs & M. M. Hoffmann: "Ion Pair Formation of the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(triflyl)imide in Low Dielectric Media". *J. Solut. Chem. 33*, 381–394 (**2004**).

[123] F. C. Gozzo, L. S. Santos, R. Augusti, C. S. Consorti, J. Dupont & M. N. Eberlin: "Gaseous Supramolecules of Ionic Liquids: "Magic" Numbers and Intrinsic Strengths of Hydrogen Bonds". *Chem. Eur. J. 10*, 6187–6193 (**2004**).

[124] S. Koßmann, J. Thar, B. Kirchner, P. A. Hunt & T. Welton: "Cooperativity in ionic liquids". *J. Chem. Phys. 124*, 174506/1–174506/12 (**2006**).

[125] J. H. Antony, D. Mertens, T. Breitenstein, A. Dölle, P. Wasserscheid & W. R. Carper: "Molecular structure, reorientational dynamics, and intermolecular interactions in the neat ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate". *Pure Appl. Chem. 76*, 255–261 (**2004**).

[126] J. de Andrade, E. S. Böes & H. Stassen: "Alkyl Chain Size Effects on Liquid Phase Properties of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Tetrachloroaluminate Ionic Liquids – A Microscopic Point of View from Computational Chemistry". *J. Phys. Chem. B 113*, 7541–7547 (**2009**).

[127] C. M. Burba, N. M. Rocher & R. Frech: "Hydrogen–Bonding and Ion–Ion Interactions in Solutions of Triflic Acid and 1-Ethyl-3-methylimidazolium Triflate". *J. Phys. Chem. B 113*, 11453–11458 (**2009**).

[128] S. Tsuzuki, H. Tokuda, K. Hayamizu & M. Watanabe: "Magnitude and Directionality of Interaction in Ion Pairs of Ionic Liquids: Relationship with Ionic Conductivity". *J. Phys. Chem. B 109*, 16474–16481 (**2005**).

[129] S. Tsuzuki, H. Tokuda & M. Mikami: "Theoretical analysis of the hydrogen bond of imidazolium C_2—H with anions". *Phys. Chem. Chem. Phys. 9*, 4780–4784 (**2007**).

[130] S. A. Katsyuba, P. J. Dyson, E. E. Vandyukova, A. V. Chernova & A. Vidiš: "Molecular Structure, Vibrational Spectra, and Hydrogen Bonding of the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methyl-1*H*-imidazolium Tetrafluoroborate". *Helv. Chim. Acta 87*, 2556–2565 (**2004**).

[131] Y. Jeong, J. Sung, C. Seo, H. Lim, H. Cheong, M. Kang, B. Moon, Y. Ouchi & D. Kim: "Structures of Ionic Liquids with Different Anions Studied by Infrared Vibration Spectroscopy". *J. Phys. Chem. B 112*, 4735–4740 (**2008**).

[132] K. Dahl, G. M. Sando, D. M. Fox, T. M. Sutto & J. C. Owrutsky: "Vibrational spectroscopy and dynamics of small anions in ionic liquid solutions". *J. Chem. Phys. 123*, 084504/1–084504/11 (**2005**).

[133] J.-C. Lassègues, J. Grondin, D. Cavagnat & P. Johansson: "New interpretation of the CH stretching vibrations in imidazolium–based ionic liquids". *J. Phys. Chem. A 113*, 6419–6421 (**2009**).

[134] G. A. Jeffrey: *An Introduction to Hydrogen Bonding.* Oxford University Press, Inc., New York, USA (**1997**).

[135] C. B. Aakeröy & K. R. Seddon: "The Hydrogen Bond and Crystal Engineering". *Chem. Soc. Rev. 22*, 397–407 (**1993**).

[136] J. Yarwood: "Spectroscopic Studies of Intermolecular Forces in Dense Phases". *Annu. Rep. Prog. Chem. C 76*, 99–130 (**1979**).

[137] J. Yarwood: "Spectroscopic Studies of Intermolecular Forces in Dense Phases". *Annu. Rep. Prog. Chem. C 79*, 157–197 (**1982**).

[138] J. Yarwood: "Spectroscopic Studies of Intermolecular Forces in Dense Phases". *Annu. Rep. Prog. Chem. C 84*, 155–199 (**1987**).

[139] J. Yarwood: "Spectroscopic Studies of Intermolecular Forces in Dense Phases". *Annu. Rep. Prog. Chem. C 87*, 75–118 (**1990**).

[140] O. F. Nielsen: "Low–Frequency Spectroscopic Studies of Interactions in Liquids". *Annu. Rep. Prog. Chem. C 90*, 3–44 (**1993**).

[141] O. F. Nielsen: "Low–frequency spectroscopic studies and intermolecular vibrational energy transfer in liquids". *Annu. Rep. Prog. Chem. C 93*, 57–99 (**1996**).

[142] S. E. M. Colaianni & O. F. Nielsen: "Low–Frequency Raman Spectroscopy". *J. Mol Struct. 347*, 267–284 (**1995**).

[143] A. Dominguez-Vidal, N. Kaun, M. J. Ayora-Canada & B. Lendl: "Probing Intermolecular Interactions in Water/Ionic Liquid Mixtures by Far–infrared Spectroscopy". *J. Phys. Chem. B 111*, 4446–4452 (**2007**).

[144] T. Buffeteau, J. Grondin, Y. Danten & J.-C. Lassègues: "Imidazolium–Based Ionic Liquids: Quantitative Aspects in the Far Infrared Region". *J. Phys. Chem. B 114*, 7587–7592 (**2010**).

[145] J. M. Hollas: *Modern spectroscopy.* John Wiley & Sons Ltd., Chichester, West Sussex, England, 4. Auflage (**2004**).

[146] C. Czeslik, H. Seemann & R. Winter: *Basiswissen Physikalische Chemie.* B.G. Teubner Verlag, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden (**2001**).

[147] M. Diem: *Introduction to modern vibrational spectroscopy.* John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, USA (**1993**).

[148] Bruker Optik GmbH, Ettlingen: *VERTEX 70 Benutzerhandbuch*, 1. Auflage (**2004**).

[149] H. Günzler & H.-U. Gremlich: *IR–Spektroskopie – Eine Einführung.* Wiley VCH Verlag GmbH & Co., KGaA, Weinheim, 3. Auflage (**2003**).

[150] Specac Ltd.: *Sample Cell Holders for Electrical Heating Jacket and the Variable Temperature Cell* (**2005**). Issue 6.

[151] E. V. Loewenstein & D. R. Smith: "Optical Constants of Far Infrared Materials. I: Analysis of Channeled Spectra and Application to Mylar". *Appl. Optics 10*, 577–583 (**1971**).

[152] D. R. Smith & E. V. Loewenstein: "Optical constants of far infrared materials. 3: plastics". *Appl. Optics 14*, 1335–1341 (**1975**).

[153] E. V. Loewenstein, D. R. Smith & R. L. Morgan: "Optical Constants of Far Infrared Materials. 2: Crystalline Solids". *Appl. Optics 12*, 398–406 (**1973**).

[154] B. Mann & O. Schrems: "A Quantitative Application of Far–Infrared Fourier Spectroscopy". *Fresenius Z. Anal. Chem. 290*, 29–32 (**1978**).

[155] C. V. Raman & K. S. Krishnan: "A New Type of Secondary Radiation". *Nature 121*, 501–502 (**1928**).

[156] C. V. Raman: "A Change of Wavelength in Light Scattering". *Nature 121*, 619 (**1928**).

[157] P. Hendra, C. Jones & G. Warnes: *Fourier Transform Raman Spectroscopy – Instrumentation and Chemical Applicatons.* Ellis Horwood Ltd., Chichester, West Sussex, England (**1991**).

[158] D. F. Shriver & J. B. R. Dunn: "The Backscattering Geometry for Raman Spectroscopy of Colored Materials". *Appl. Spectrosc. 28*, 319–323 (**1974**).

[159] Bruker Optik GmbH, Ettlingen: *RAM II User Manual*, 1. Auflage (**2004**).

[160] Hellma GmbH & Co KG, Müllheim/Baden: *Hellma Gesamtkatalog 2006* (**2006**).

[161] D. A. Newnham & P. F. Taday: "Pulsed Terahertz Attenuated Total Reflection Spectroscopy". *Appl. Spectrosc. 62*, 394–398 (**2008**).

[162] TeraView Ltd, Cambridge, United Kingdom: *TPS spectra 3000 User's Guide* (**2009**).

[163] E. M. Purcell, H. C. Torrey & R. V. Pound: "Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid". *Phys. Rev. 69*, 37 (**1946**).

[164] F. Bloch, W. W. Hansen & M. Packard: "The Nuclear Induction Experiment". *Phys. Rev. 70*, 474 (**1946**).

[165] T. C. Farrar: *Introduction to Pulse NMR Spectroscopy.* The Farragut Press, Madison, Wisconsin, USA (**1997**).

[166] M. H. Levitt: *Spin Dynamics – Basics of Nuclear Magnetic Resonance.* John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, West Sussex, England, 2. Auflage (**2008**).

[167] D. D. Traficante: "Relaxation: An Introduction". In: D. M. Grant & R. K. Harris (Hg.), *Encycl. Nucl. Magn. Res.*, Band 6, 3988–4003. John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex, England (**1996**).

[168] R. T. Boere & R. G. Kidd: "Rotational Correlation Times in Nuclear Magnetic Relaxation". *Annu. Rep. NMR Spectrosc. 13*, 319–385 (**1983**).

[169] A. Loewenstein: "Nuclear Quadrupole Coupling Constants in the Liquid Phase". In: J. A. S. Smith (Hg.), *Adv. Nucl. Quadrup. Res.*, Band 5, 53–82. John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex, England (**1983**).

[170] D. J. Searles & H. Huber: "Accurate Determination of Nuclear Quadrupole Coupling Constants and other NMR Parameters in Liquids from the Combination of Molecular Dynamics Simulations and ab initio Calculations". In: D. M. Grant & R. K. Harris (Hg.), *Encycl. Nucl. Magn. Res.*, Band 9, 3988–4003. John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex, England (**2002**).

[171] H. Huber: "Deuterium quadrupole coupling constants. A theoretical investigation". *J. Chem. Phys. 83*, 4591–4598 (**1985**).

[172] R. Ludwig, F. Weinhold & T. C. Farrar: "Experimental and theoretical determination of the temperature dependence of deuteron and oxygen quadrupole coupling constants of liquid water". *J. Chem. Phys. 103*, 6941–6950 (**1995**).

[173] J. A. Widegren, A. Laesecke & J. W. Magee: "The effect of dissolved water on the viscosities of hydrophobic room–temperature ionic liquids". *Chem. Comm. 2005*, 1610–1612 (**2005**).

[174] K. R. Seddon, A. Stark & M.-J. Torres: "Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids". *Pure Appl. Chem. 72*, 2275–2287 (**2000**).

[175] J. A. Widegren, E. M. Saurer, K. N. Marsh & J. W. Magee: "Electrolytic conductivity of four imidazolium–based room–temperature ionic liquids and the effect of a water impurity". *J. Chem. Thermodyn. 37*, 569–575 (**2005**).

[176] P. Nockemann, K. Binnemans & K. Driesen: "Purification of imidazolium ionic liquids for sepctroscopic applications". *Chem. Phys. Lett. 415*, 131–136 (**2005**).

[177] A. Stark, P. Behrend, O. Braun, A. Müller, J. Ranke, B. Ondruschka & B. Jastorff: "Purity specification methods for ionic liquids". *Green Chem. 10*, 1152–1161 (**2008**).

[178] Bruker Optik GmbH, Ettlingen: *OPUS Spectroscopy Software Version 6 – Referenzhandbuch* (**2006**).

[179] M. Huelsekopf: "Experimentelle und theoretische Untersuchung der Flüssigkeitsstruktur verzweigter Alkohole". Dissertation, Universität Dortmund (**2002**).

[180] C. Baker, I. P. Cockerill, J. E. Kelsey & W. F. Maddams: "The characterization of infrared absorption band shapes. I. Methods". *Spectrochim. Acta 34A*, 673–682 (**1978**).

[181] D. W. Marquard: "An Algorithm for Least Squares Estimation of Nonlinear Parameters". *J. Soc. Ind. Appl. Mathem. 11*, 431–441 (**1963**).

[182] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling & B. P. Flannery: *Numerical Recipes in FORTRAN: The Art of Scientific Computing.* Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2. Auflage (**1994**).

[183] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling & B. P. Flannery: *Numerical Recipes in C.* Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2. Auflage (**1992**).

[184] M. H. Brooker, O. F. Nielsen & E. Praestgaard: "Assessment of Correction Procedures for Reduction of Raman Spectra". *J. Raman Spectrosc. 19*, 71–78 (**1988**).

[185] R. Ludwig: "Water: From clusters to the bulk". *Angew. Chem. Int. Ed. 40*, 1808–1827 (**2001**).

[186] M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, V. Zakrzewski, J.A. Montgomery Jr., R. Stratmann, J. Burant, S. Dapprich, J. Millam, A. Daniels, K. Nudin, M. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. Petersson, P. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K.Malick, A. Rabuck, K. Raghavachari, J. Foresman, J. Cioslowski, J. Ortiz, A. Baboul, B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. Martin, D. Fox, T. Keith, M. Al-Laham, C. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. Wong, J. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. Replogle & J. Pople: *Gaussian 03 Revision C.02.* Gaussian Inc., Wallingford, CT, USA (**2004**).

[187] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer & J. A. Pople: *Ab Initio Molecular Orbital Theory.* John Wiley & Sons, Inc., New York, USA (**1986**).

[188] S. F. Boys & F. Bernardi: "The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors". *Mol. Phys. 19*, 553–566 (**1970**).

[189] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales & F. Weinhold: *NBO 5.0 Program.* Theoretical Chemistry Institute, University of Madison, Wisconsin, USA (**2001**).

[190] A. E. Reed, L. A. Curtiss & F. Weinhold: "Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor–Acceptor Viewpoint". *Chem. Rev. 88*, 899–926 (**1988**).

[191] T. Köddermann, C. Wertz, A. Heintz & R. Ludwig: "The association of water in ionic liquids: A reliable measure of polarity". *Angew. Chem. Int. Ed. 45*, 3697–3702 (**2006**).

[192] A. Wulf, T. Köddermann, C. Wertz, A. Heintz & R. Ludwig: "Water vibrational bands as a polarity indicator in ionic liquids". *Z. Phys Chem. 220*, 1361–1376 (**2006**).

[193] T. Köddermann, C. Wertz, A. Heintz & R. Ludwig: "Ion pair formation in the ionic liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(triflyl)imide as a function of temperature and concentration". *ChemPhysChem 7*, 1944–1949 (**2006**).

[194] R. M. Badger & S. H. Bauer: "Spectroscopic studies of the hydrogen bond. II. The shift of the O—H vibrational frequency in the formation of the hydrogen bond". *J. Chem. Phys. 5*, 839–851 (**1937**).

[195] R. M. Badger: "The relation between the energy of a hydrogen bond and the frequencies of the O—H bands". *J. Chem. Phys. 8*, 288–289 (**1940**).

[196] K. Fumino, A. Wulf & R. Ludwig: "The cation-anion interaction in ionic liquids probed by far infrared spectroscopy". *Angew. Chem. Int. Ed. 47*, 3830–3834 (**2008**).

[197] A. Wulf, K. Fumino, R. Ludwig & P. F. Taday: "Combined THz, FIR and Raman spectroscopy studies of imidazolium–based ionic liquids covering the frequency range 2–300 cm^{-1}". *ChemPhysChem 11*, 349–353 (**2010**).

[198] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram & M. Grätzel: "Hydrophobic, highly conductive ambient–temperature molten salts". *Inorg. Chem. 35*, 1168–1178 (**1996**).

[199] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, A. B. Susan & M. Watanabe: "Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. Variation of alkyl chain length in imidazolium cation". *J. Phys. Chem. B 109*, 6103–6110 (**2005**).

[200] H. Every, A. G. Bishop, M. Forsyth & D. R. MacFarlane: "Ion diffusion in molten salt mixtures". *Electrochim. Acta 45*, 1279–1284 (**2000**).

[201] J. M. Crosthwaite, M. J. Muldoon, J. K. Dixon, J. L.Anderson & J. F. Brennecke: "Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids". *J. Chem. Thermodyn. 37*, 559–568 (**2005**).

[202] C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. N. V. K. Aki & J. F. Brennecke: "Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids". *J. Chem. Eng. Data 49*, 954–964 (**2004**).

[203] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens & A. B. McEwen: "Thermal properties of imidazolium ionic liquids". *Thermochim. Acta 357-358*, 97–102 (**2000**).

[204] R. Ludwig & D. Paschek: "Wasser: Anomalien und Rätsel". *Chemie in unserer Zeit. 39*, 164–175 (**2005**).

[205] P. Ball: "Water as an active constituent in cell biology". *Chem. Rev. 108*, 74–108 (**2008**).

[206] M. Chaplin: "Do we underestimate the importance of water in cell biology?" *Nat. Rev. Mol. Cell Biol. 7*, 861–866 (**2006**).

[207] P. A. Hunt: "Why Does a Reduction in Hydrogen Bonding Lead to an Increase in Viscosity for the 1-Butyl-2,3-dimethyl-imidazolium-Based Ionic Liquids?" *J. Phys. Chem. B 111*, 4844–4853 (**2007**).

[208] S. Zahn, G. Bruns, J. Thar & B. Kirchner: "What keeps ionic liquids in flow?" *Phys. Chem. Chem. Phys. 10*, 6921–6924 (**2008**).

[209] T. Endo, T. Kato & K. Nishikawa: "Effects of Methylation at the 2 Position of the Cation Ring on Phase Behaviors and Conformational Structures of Imidazolium–Based Ionic Liquids". *J. Phys. Chem. B 114*, 9201–9208 (**2010**).

[210] K. Noack, P. S. Schulz, N. Paape, J. Kiefer, P. Wasserscheid & A. Leipertz: "The role of the C2 position in interionic interactions of imidazolium based ionic liquids: a vibrational and NMR spectroscopic study". *Phys. Chem. Chem. Phys. 12*, 14153–14161 (**2010**).

[211] K. Fujii, T. Mitsugi, T. Takamuku, T. Yamaguchi, Y. Umebayashi & S. Ishiguro: "Effect of Methylation at the C2 Position of Imidazolium on the Structure of Ionic Liquids Revealed by Large Angle X–Ray Scattering Experiments and MD Simulations". *Chem. Lett. 38*, 340–341 (**2009**).

[212] K. Fumino, A. Wulf & R. Ludwig: "Strong, localized and directional hydrogen bonds fluidize ionic liquids". *Angew. Chem. Int. Ed. 47*, 8731–8734 (**2008**).

[213] J. N. C. Lopes & A. A. H. Pádua: “Nanostructural organization in ionic liquids”. *J. Phys. Chem. B 110*, 3330–3335 (**2006**).

[214] A. A. H. Pádua, M. F. C. Gomes & J. N. C. Lopes: “Molecular solutes in ionic liquids: A structural perspective”. *Acc. Chem. Res. 40*, 1087–1096 (**2007**).

[215] J. N. C. Lopes, A. A. H. Pádua & K. Shimizu: “Molecular force field for ionic liquids IV: Trialkylimidazolium and alkoxycarbonyl–imidazolium cations; Alkylsulfonate and alkylsulfate anions”. *J. Phys. Chem. B 112*, 5039–5046 (**2008**).

[216] T. Köddermann, K. Fumino, R. Ludwig, J. N. C. Lopes & A. A. H. Pádua: “What far infrared spectra can contribute to the development of force fields for ionic liquids used in molecular dynamics simulations”. *ChemPhysChem 10*, 1181–1186 (**2009**).

[217] R. Ludwig & D. Paschek: “Applying the inductive effect for synthesizing low-melting and low-viscosity imidazolium–based ionic liquids”. *ChemPhysChem 10*, 516–519 (**2009**).

[218] A.-M. Bellocq & C. Garrigou-Lagrange: “Spectres de vibrations de quelques sels d’imidazolium et d’imidazolium (D_2) 1,3”. *Spectrochim. Acta A27*, 1091–1104 (**1971**).

[219] A. Wulf, K. Fumino & R. Ludwig: “Comment on “New interpretation of the CH stretching vibrations in imidazolium–based ionic liquids“”. *J. Phys. Chem. A 114*, 685–686 (**2010**).

[220] M. Hirao, H. Sugimoto & H. Ohno: “Preparation of Novel Room–Temperature Molten Salts by Neutralization of Amines”. *J. Electrochem. Soc. 147*, 4168–4172 (**2000**).

[221] H. Ohno & M. Yoshizawa: “Ion conductive characteristics of ionic liquids prepared by neutralization of alkylimidazoles”. *Solid State Ionics 154-155*, 303–309 (**2002**).

[222] W. Ogihara, T. Aoyama & H. Ohno: “Polarity Measurement for Ionic Liquids Containing Dissociable Protons”. *Chem. Lett. 33*, 1414–1415 (**2004**).

[223] W. J. Hurley, J. I. D. Kuntz & G. E. Leroi: “Far infrared studies of hydrogen bonding”. *J. Am. Chem. Soc. 88*, 3199–3202 (**1966**).

[224] R. F. Lake & H. W. Thompson: “Far infrared studies of hydrogen bonding in alcohols”. *Proc. R. Soc. A 291*, 469–477 (**1966**).

[225] C. Roth, T. Peppel, K. Fumino, M. Köckerling & R. Ludwig: “The importance of hydrogen bonds for the structure of ionic liquids: Single-crystal X-ray diffraction and transmission and attenuated total reflection spectroscopy in the terahertz region”. *Angew. Chem. Int. Ed. 49*, 10221–10224 (**2010**).

[226] A. Wulf, K. Fumino & R. Ludwig: “Spectroscopic evidence for an enhanced anion–cation interaction due to hydrogen bonding”. *Angew. Chem. Int. Ed. 49*, 449–453 (**2010**).

[227] D. H. Zaitsau, G. J. Kabo, A. A. Strechan, Y. U. Paulechka, A. Tschersich, S. P. Verevkin & A. Heintz: "Experimental vapor pressures of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imides and a correlation scheme for estimation of vaporization enthalpies of ionic liquids". *J. Phys. Chem. A 110*, 7303–7306 (**2006**).

[228] L. M. N. B. F. Santos, J. N. C. Lopes, J. A. P. Coutinho, J. M. S. S. Esperança, L. R. Gomes, I. M. Marrucho & L. P. N. Rebelo: "Ionic liquids: First direct determination of their cohesive energy". *J. Am. Chem. Soc. 129*, 284–285 (**2007**).

[229] J. P. Armstrong, C. Hurst, R. G. Jones, P. Licence, K. R. J. Lovelock, C. J. Satterley & I. J. Villar-Garcia: "Vapourisation of ionic liquids". *Phys. Chem. Chem. Phys. 9*, 982–990 (**2007**).

[230] A. Deyko, K. R. J. Lovelock, J.-A. Corfield, A. W. Taylor, P. N. Gooden, I. J. Villar-Garcia, P. Licence, R. G. Jones, V. G. Krasovskiy, E. A. Chernikova & L. M. Kustov: "Measuring and predicting $\Delta_{vap}H_{298}$ values of ionic liquids". *Phys. Chem. Chem. Phys. 11*, 8544–8555 (**2009**).

[231] H. Luo, G. A. Baker & S. Dai: "Isothermogravimetric determination of the enthalpies of vaporization of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids". *J. Phys. Chem. B 112*, 10077–10081 (**2008**).

[232] V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin & A. Heintz: "The gaseous enthalpy of formation of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide from combustion calorimetry, vapor pressure measurements and ab initio calculations". *J. Am. Chem. Soc. 129*, 3930–3937 (**2007**).

[233] M. Kelkar & E. J. Maginn: "Calculating the Enthalpy of Vaporization for Ionic Liquid Clusters". *J. Phys. Chem. B 111*, 9424–9427 (**2007**).

[234] V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, A. Heintz & C. Schick: "Ionic Liquids. Combination of combustion calorimetry with high-level quantum chemical calculations for deriving vaporization enthalpies". *J. Phys. Chem. B 112*, 8095–8098 (**2008**).

[235] M. Diedenhofen, A. Klamt, K. Marsh & A. Schäfer: "Prediction of the vapor pressure and vaporization enthalpy of 1-*n*-alkyl-3-methylimidazolium-bis-(trifluoromethanesulfonyl) amide ionic liquids". *Phys. Chem. Chem. Phys. 9*, 4653–4656 (**2007**).

[236] J. M. S. S. Esperança, J. N. C. Lopes, M. Tariq, L. M. N. B. F. Santos, J. W. Magee & L. P. N. Rebelo: "Volatility of ionic liquids: A review". *J. Chem. Eng. Data 55*, 3–12 (**2010**).

[237] J. P. Leal, J. M. S. S. Esperança, M. E. M. da Piedade, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo & K. R. Seddon: "The nature of ionic liquids in the gas phase". *J. Phys. Chem. A 111*, 6176–6182 (**2007**).

[238] T. L. Greaves & C. J. Drummond: "Protic Ionic Liquids: Properties and Applications". *Chem. Rev. 108*, 206–237 (**2008**).

[239] D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, K. M. Johansson, S. A. Forsyth & M. Forsyth: "Lewis base ionic liquids". *Chem. Comm. 2006*, 1905–1917 (**2006**).

[240] M. Yoshizawa, W. Xu & C. A. Angell: "Ionic Liquids by Proton Transfer: Vapor Pressure, Conductivity, and the Relevance of ΔpK_a from aqueous solutions". *J. Am. Chem. Soc. 125*, 15411–15419 (**2003**).

[241] W. Xu & C. A. Angell: "Solvent–Free Electrolytes with Aqueous Solution–Like Conductivities". *Science 302*, 422–425 (**2003**).

[242] T. L. Greaves, A. Weerawardena, C. Fong, I. Krodkiewska & C. J. Drummond: "Protic Ionic Liquids: Solvents with Tunable Phase Behavior and Physicochemical Properties". *J. Phys. Chem. B 110*, 22479–22487 (**2006**).

[243] J.-P-Belières & C. A. Angell: "Protic Ionic Liquids: Preparation, Characterization, and Proton Free Energy Level Representation". *J. Phys. Chem. B 111*, 4926–4937 (**2007**).

[244] T. L. Greaves, A. Weerawardena, I. Krodkiewska & C. J. Drummond: "Protic Ionic Liquids: Physicochemical Properties and Behavior as Amphiphile Self–Assembly Solvents". *J. Phys. Chem. B 112*, 896–905 (**2008**).

[245] C. A. Angell: "Parallel Developments in Aprotic and Protic Ionic Liquids: Physical Chemistry and Applications". *Acc. Chem. Res. 40*, 1228–1236 (**2007**).

[246] D. F. Evans, A. Yamauchi, R. Roman & E. Z. Casassa: "Micelle formation in ethylammonium nitrate, a low melting fused salt". *J. Colloid Interface Sci. 88*, 89–96 (**1982**).

[247] D. F. Evans, A. Yamauchi, G. J. Wei & V. A. Bloomfield: "Micelle Size in Ethylammonium Nitrate As Determined by Classical and Quasi–Elastic Light Scattering". *J. Phys. Chem. 87*, 3537–3541 (**1983**).

[248] D. F. Evans, S.-H. Chen, G. W. Schriver & E. M. Arnett: "Thermodynamics of Solution of Nonpolar Gases in a Fused Salt. "Hydrophobic Bonding" Behavior in a Nonaqueous System". *J. Am. Chem. Soc. 103*, 481–482 (**1981**).

[249] D. F. Evans, E. W. Kaler & W. J. Benton: "Liquid Crystals in a Fused Salt: β,γ–Distearoylphosphatidylcholine in N–Ethylammonium Nitrate". *J. Phys. Chem. 87*, 533–535 (**1983**).

[250] V. I. Gaiduk & J. K. Vij: "The concept of two stochastic processes in liquid water and analytical theory of the complex permittivity in the wavenumber range 0–1000 cm^{-1}". *Phys. Chem. Chem. Phys. 3*, 5173–5181 (**2001**).

[251] N. Miura, T. Kitagawa, K. Nishikawa & A. Moon: "Far infrared spectroscopy by portable synchrotron MIRRORCLE 20". In: *The Joint 30th International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 13th International Conference on Terahertz Electronics*, Band 1, 16–17 (**2005**).

[252] V. I. Gaiduk & D. S. F. Crothers: "Nonharmonic transverse vibration of the H-bonded molecules and the THz spectra in ice and water". *J. Mol. Liq. 128*, 145–160 (**2006**).

[253] J.-B. Brubach, A. Mermet, A. Filabozzi, A. Gerschel & P. Roy: "Signatures of the hydrogen bonding in the infrared bands of water". *J. Chem. Phys. 122*, 184509/1–184509/7 (**2005**).

[254] D. Mirejovsky & E. M. Arnett: "Heat Capacities of Solution for Alcohols in Polar Solvents and the New View of Hydrophobic Effects". *J. Am. Chem. Soc. 105*, 1112–1117 (**1983**).

[255] D. F. Kennedy & C. J. Drummond: "Large Aggregated Ions Found in Some Protic Ionic Liquids". *J. Phys. Chem. B 113*, 5690–5693 (**2009**).

[256] S. Dorbritz, W. Ruth & U. Kragl: "Investigation on Aggregate Formation of Ionic Liquids". *Adv. Synth. Catal. 347*, 1273–1279 (**2005**).

[257] A. Wulf & R. Ludwig: "Structure and Dynamics of Water Confined in Dimethyl Sulfoxide". *ChemPhysChem 7*, 266–272 (**2006**).

[258] C. Frez & G. J. Diebold: "Determination of Thermal Diffusivities, Thermal Conductivities, and Sound Speeds of Room Temperature Ionic Liquids by the Transient Grating Technique". *J. Chem. Eng. Data 51*, 1250–1255 (**2006**).

[259] A. Wulf, K. Fumino, D. Michalik & R. Ludwig: "IR and NMR Properties of Ionic Liquids: Do They Tell Us the Same Thing?" *ChemPhysChem 8*, 2265–2269 (**2007**).

[260] E. Gomez, B. Gonzalez, N. Calvar, E. Tojo & A. Dominguez: "Physical Properties of Pure 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate and Its Binary Mixtures with Ethanol and Water at Several Temperatures". *J. Chem. Eng. Data 51*, 2096–2102 (**2006**).

[261] J. Jacquemin, P. Husson, A. A. H. Pádua & V. Majer: "Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids". *Green Chem. 8*, 172–180 (**2006**).

[262] C. Schreiner, S. Zugmann, R. Hartl & H. J. Gores: "Fractional Walden rule for ionic liquids: Examples from recent measurements and a critique of the so-called ideal KCl line for the Walden plot". *J. Chem. Eng. Data 55*, 1784–1788 (**2010**).

[263] B. C. Gordalla & M. D. Zeidler: "Molecular dynamics in the system water-dimethylsulphoxide". *Mol. Phys. 59*, 817–828 (**1985**).

[264] J. R. C. V. der Maarel, D. Lankhorst, J. de Bleijser & J. C. Leyte: "On the single–molecule dynamics of water from proton, deuterium and oxygen-17 nuclear magnetic relaxation". *Chem. Phys. Lett. 122*, 541–544 (**1985**).

[265] A. Geiger: "Mechanisms of the molecular mobility of water". *J. Mol. Liq. 106*, 131–146 (**2003**).

[266] R. Giernoth, D. Bankmann & N. Schlörer: "High performance NMR in ionic liquids". *Green Chem. 7*, 279–282 (**2005**).

[267] H. Tsuchiya, M. Imanari, S. Ishihara, M. Nakakoshi, K. Nishikawa, H. Seki & M. Tashiro: "NMR Study for Self–aggregation of 1-Butyl-3-methylimidazolium Bromide in Aqueous Solution". *Anal. Sci. 24*, 1369–1371 (**2008**).

[268] M. Imanari, M. Nakakoshi, H. Seki & K. Nishikawa: "^{1}H NMR study on reorientational dynamics of an ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium bromide, accompanied with phase transitions". *Chem. Phys. Lett. 459*, 89–93 (**2008**).

[269] J. H. Antony, D. Mertens, A. Dölle, P. Wasserscheid & W. R. Carper: "Molecular Reorientational Dynamics of the neat ionic liquid, 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate by Measurement of ^{13}C Nuclear Magnetic Relaxation Data". *ChemPhysChem 4*, 588–594 (**2003**).

[270] W. R. Carper, P. G. Wahlbeck, J. H. Antony, D. Mertens, A. Dölle & P. Wasserscheid: "A Bloembergen–Purcell–Pound ^{13}C NMR relaxation study of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate". *Anal. Bioanal. Chem. 378*, 1548–1554 (**2004**).

[271] J. H. Antony, A. Dölle, D. Mertens, P. Wasserscheid, W. R. Carper & P. G. Wahlbeck: "^{13}C NMR Relaxation Rates in the Ionic Liquid 1-Methyl-3-nonylimidazolium Hexafluorophosphate". *J. Phys. Chem. A 109*, 6676–6682 (**2005**).

[272] N. E. Heimer, J. S. Wilkes, P. G. Wahlbeck & W. R. Carper: "^{13}C NMR Relaxation Rates in the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Butanesulfonate". *J. Phys. Chem. A 110*, 868–874 (**2006**).

[273] Y. Yasaka, C. Wakai & N. M. M. Nakahara: "Rotational dynamics of water and benzene controlled by anion field in ionic liquids: 1-butyl-3-methylimidazolium chloride and hexafluorophosphate". *J. Chem. Phys. 127*, 104506/1–104506/8 (**2007**).

[274] A. Wulf, R. Ludwig, P. Sasisanker & H. Weingärtner: "Molecular reorientation in ionic liquids: A comparative dielectric and magnetic relaxation study". *Chem. Phys. Lett. 439*, 323–326 (**2007**).

[275] T. Köddermann, R. Ludwig & D. Paschek: "On the Validity of Stokes–Einstein and Stokes–Einstein–Debye Relations in Ionic Liquids and Ionic-Liquid Mixtures". *ChemPhysChem 9*, 1851–1858 (**2008**).

[276] M.-M. Huang, S. Bulut, I. Krossing & H. Weingärtner: "Communication: Are hydrodynamic models suited for describing the reorientational dynamics of ions in ionic liquids? A case study of methylimidazolium tetra(hexafluoroisopropoxy)aluminates". *J. Chem. Phys. 133*, 101101/1–101101/4 (**2010**).

[277] T. Peppel, C. Roth, K. Fumino, D. Paschek, M. Köckerling & R. Ludwig: "The influence of H–bond defects on the properties of ionic liquids". Publikation angenommen.

[278] R. G. de Azevedo, J. M. S. S. Esperança, J. Szydlowski, Z. P. Visak, P. F. Pires, H. J. R. Guedes & L. P. N. Rebelo: "Thermophysical and thermodynamic properties of ionic liquids over an extended pressure range: [bmim][NTf_2] and [hmim][NTf_2]". *J. Chem. Thermodyn. 37*, 888–899 (**2005**).

[279] A. V. Blokhin, Y. U. Paulechka & G. J. Kabo: "Thermodynamic Properties of [C_6mim][NTf_2] in the Condensed State". *J. Chem. Eng. Data 51*, 1377–1388 (**2006**).

[280] A. Heintz, D. V. Kulikov & S. P. Verevkin: "Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. 2. Activity Coefficients at Infinite Dilution of Hydrocarbons and Polar Solutes in 1-Methyl-3-ethyl-imidazolium Bis(trifluoromethyl-sulfonyl) Amide and in 1,2-Dimethyl-3-ethyl-imidazolium Bis(trifluoromethyl-sulfonyl) Amide Using Gas-Liquid Chromatography". *J. Chem. Eng. Data 47*, 894–899 (**2002**).

[281] H. Tokuda, S. Tsuzuki, M. A. B. H. Susan, K. Hayamizu & M. Watanabe: "How ionic are room temperature ionic liquids? An indicator of the physicochemical properties". *J. Phys. Chem. B 110*, 19593–19600 (**2006**).

[282] T. Nishida, Y. Tashiro & M. Yamamoto: "Physical and electrochemical properties of 1-Alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for electrolyte". *J. Fluorine Chem. 120*, 135–141 (**2003**).

[283] M. E. V. Valkenburg, R. L. Vaughn, M. Williams & J. S. Wilkes: "Thermochemistry of ionic liquid heat–transfer fluids". *Thermochim. Acta 425*, 181–188 (**2005**).

[284] E. Rilo, J. Pico, S. Garcia-Garabal, L. M. Varela & O. Cabeza: "Density and surface tension in binary mixtures of C_nMIM-BF_4 ionic liquids with water and ethanol". *Fluid Phase Equilib. 285*, 83–89 (**2009**).

[285] K. R. Harris, M. Kanakubo & L. A. Woolf: "Temperature and pressure dependence of the viscosity of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: Viscosity and density relationships in ionic liquids". *J. Chem. Eng. Data 52*, 2425–2430 (**2007**).

[286] I. B. Malham & M. Turmine: "Viscosities and refractive indices of binary mixtures of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate with water at 298 K". *J. Chem. Thermodyn. 40*, 718–723 (**2008**).

[287] O. O. Okoturo & T. J. VanderNoot: "Temperature dependence of viscosity for room temperature ionic liquids". *J. Electroanalyt. Chem. 568*, 167–181 (**2004**).

[288] K. R. Seddon, A. Stark & M.-J. Torres: "Viscosity and Density of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids". *ACS Symp. Ser. 819*, 34–49 (**2002**).

[289] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, M. Smiglak, S. K. Spear, H. Yang, K. Manju, K. Kirichenko, A. R. Katritzky, J. S. Thrasher, L. Y. Sun & R. D. Rogers: "Stability and thermal decomposition of quaternary and protonated imidazolium nitrate and picrate salts". *Proc. Electrochem. Soc. 2004-24*, 396–406 (**2006**).

[290] B. Mokhtarani, A. Sharifi, H. R. Mortaheb, M. Mirzaei, M. Mafi & F. Sadeghian: "Density and viscosity of 1-butyl-3-methylimidazolium nitrate with ethanol, 1-propanol, or 1-butanol at several temperatures". *J. Chem. Thermodyn. 41*, 1432–1438 (**2009**).

[291] J. M. Pringle, J. Golding, C. M. Forsyth, G. B. Deacon, M. Forsyth & D. R. MacFarlane: "Physical trends and structural features in organic salts of the thiocyanate anion". *J. Mater. Chem. 12*, 3475–3480 (**2002**).

[292] G. McHale, C. Hardacre, R. Ge, N. Doy, R. W. K. Allen, J. M. MacInnes, M. R. Bown & M. I. Newton: "Density–Viscosity Product of Small–Volume Ionic Liquid Samples Using Quartz Crystal Impedance Analysis". *Anal. Chem. 80*, 5806–5811 (**2008**).

[293] S. I. Fletcher, F. B. Sillars, N. E. Hudson & P. J. Hall: "Physical properties of selected ionic liquids for use as electrolytes and other industrial applications". *J. Chem. Eng. Data 55*, 778–782 (**2010**).

[294] S. Castro, C. Larriba, J. F. de la Mora, P. Lozano, S. Sümer, Y. Yoshida & G. Saito: "Effect of liquid properties on electrosprays from externally wetted ionic liquid ion sources". *J. Appl. Phys. 102*, 094310/1–094310/5 (**2007**).

[295] J. Tong, Q.-S. Liu, Y.-X. Kong, D. W. Fang, U. Welz-Biermann & J.-Z. Yang: "Physicochemical Properties of an Ionic Liquid [C_2mim][$B(CN)_4$]". *J. Chem. Eng. Data 55*, 3693–3696 (**2010**).

[296] V. Armel, J. M. Pringle, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, D. L. Officer & P. Wagner: “Ionic liquid electrolyte porphyrin dye sensitized solar cells”. *Chem. Comm. 46*, 3146–3148 (**2010**).

[297] U. Domanska & M. Laskowska: “Phase equilibria and volumetric properties of (1-Ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate + alcohol or water) binary systems”. *J. Solut. Chem. 37*, 1271–1287 (**2008**).

[298] Z.-H. Zhang, Z.-C. Tan, L.-X. Sun, Y-Jia-Zhen, X.-C. Lv & Q. Shi: “Thermodynamic investigation of room temperature ionic liquid: The heat capacity and standard enthalpy of formation of EMIES”. *Thermochim. Acta 447*, 141–146 (**2006**).

[299] A. Wandschneider, J. K. Lehmann & A. Heintz: “Surface Tension and Density of Pure Ionic Liquids and Some Binary Mixtures with 1-Propanol and 1-Butanol”. *J. Chem. Eng. Data 53*, 596–599 (**2008**).

[300] P. Wachter, H.-G. Schweiger, F. Wudy & H. J. Gores: “Efficient determination of crystallization and melting points at low cooling and heating rates with novel computer controlled equipment”. *J. Chem. Thermodyn. 40*, 1542–1547 (**2008**).

[301] G. Garcia-Miaja, J. Troncoso & L. Romani: “Excess properties for binary systems ionic liquid + ethanol: Experimental results and theoretical description using the ERAS model”. *Fluid Phase Equilib. 274*, 59–67 (**2008**).

[302] Q.-S. Liu, J. Tong, Z.-C. Tan, U. Welz-Biermann & J.-Z. Yang: “Density and Surface Tension of Ionic Liquid $[C_2mim][PF_3(CF_2CF_3)_3]$ and Prediction of Properties $[C_nmim][PF_3(CF_2CF_3)_3]$ (n = 1,3,4,5,6)”. *J. Chem. Eng. Data 55*, 2586–2589 (**2010**).

[303] R. Atkin & G. G. Warr: “The Smallest Amphiphiles: Nanostructure in Protic Room–Temperature Ionic Liquids with Short Alkyl Groups”. *J. Phys. Chem. B 112*, 4164–4166 (**2008**).

[304] D. Waliszewski, I. Stepniak, H. Piekarski & A. Lewandowski: “Heat capacities of ionic liquids and their heats of solution in molecular liquids”. *Thermochim. Acta 433*, 149–152 (**2005**).

[305] R. Ge, C. Hardacre, P. Nancarrow & D. W. Rooney: “Thermal Conductivities of Ionic Liquids over the Temperature Range from 293 K to 353 K”. *J. Chem. Eng. Data 52*, 1819–1823 (**2007**).

[306] A. E. Andreatta, A. Arce, E. Rodil & A. Soto: “Physico–chemical Properties of Binary and Ternary Mixtures of Ethyl Acetate + Ethanol + 1-Butyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide at 298.15 K and Atmospheric Pressure”. *J. Solut. Chem. 39*, 371–383 (**2010**).

[307] J. Troncoso, C. A. C. na, Y. A. Sanmamed, L. Romani & L. P. N. Rebelo: "Thermodynamic Properties of Imidazolium–Based Ionic Liquids: Densities, Heat Capacities, and Enthalpies of Fusion of [bmim][PF_6] and [bmim][NTf_2]". *J. Chem. Eng. Data 51*, 1856–859 (**2006**).

[308] A. Muhammad, M. I. A. Mutalib, C. D. Wilfred, T. Murugesan & A. Shafeeq: "Thermophysical properties of 1-hexyl-3-methyl imidazolium based ionic liquids with tetrafluoroborate, hexafluorophosphate and bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anions". *J. Chem. Thermodyn. 40*, 1433–1438 (**2008**).

[309] A. E. Andreatta, A. Arce, E. Rodil & A. Soto: "Physical properties and phase equilibria of the system isopropyl acetate + isopropanol + 1-octyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide". *Fluid Phase Equilib. 287*, 84–94 (**2010**).

[310] R. Ge, C. Hardacre, J. Jacquemin, P. Nancarrow & D. W. Rooney: "Heat Capacities of Ionic Liquids as a Function of Temperature at 0.1 MPa. Measurement and Prediction". *J. Chem. Eng. Data 53*, 2148–2153 (**2008**).

[311] M. A. Iglesias-Otero, J. Troncoso & E. Carballo: "Density and Refractive Index for Binary Systems of the Ionic Liquid [Bmim][BF_4] with Methanol, 1,3-Dichloropropane, and Dimethyl Carbonate". *J. Solut. Chem. 36*, 1219–1230 (**2007**).

[312] A. A. Strechan, A. G. Kabo, Y. U. Paulechka, A. V. Blokhin, G. J. Kabo, A. S. Shaplov & E. I. Lozinskaya: "Thermochemical Properties of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Nitrate". *Thermochim. Acta 474*, 25–31 (**2008**).

[313] W. Martino, J. F. de la Mora, Y. Yoshida, G. Saito & J. S. Wilkes: "Surface tension measurements of highly conducting ionic liquids". *Green Chem. 8*, 390–397 (**2006**).

[314] J. Vila, P. Gines, J. M. Pico, E. Jimenez, L. M. Varela & O. Cabeza: "Temperature dependence of the electrical conductivity in EMIM–based ionic liquids. Evidence of Vogel–Tamman–Fulcher behavior". *Fluid Phase Equilib. 242*, 141–146 (**2006**).

[315] E. Vercher, F. J. Llopis, M. V. Gonzalez-Alfaro & A. Martinez-Andreu: "Density, Speed of Sound, and Refractive Index of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate with Acetone, Methyl Acetate, and Ethyl Acetate at Temperatures from (278.15 to 328.15) K". *J. Chem. Eng. Data 55*, 1377–1388 (**2010**).

[316] P. Kilaru, G. A. Baker & P. Scovazzo: "Density and Surface Tension Measurements of Imidazolium-, Quaternary Phosphonium-, and Ammonium–Based Room–Temperature Ionic Liquids: Data and Correlations". *J. Chem. Eng. Data 52*, 2306–2314 (**2007**).

[317] M.-L. Ge, Z.-G. Ren, Y.-J. Song & L.-S. Wang: "Densities and viscosities of 1-propyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate + H_2O at T = (298.15 to 343.15) K". *J. Chem. Eng. Data 54*, 1400–1402 (**2009**).

[318] H. A. Every, A. G. Bishop, D. R. MacFarlane, G. Oradd & M. Forsyth: "Room–temperature fast ion conduction in imidazolium halide salts". *J. Mater. Chem. 11*, 3031–3036 (**2001**).

[319] J.-G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker & R. D. Rogers: "Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation". *Green Chem. 3*, 156–164 (**2001**).

[320] P. Kölle & R. Dronskowski: "Synthesis, crystal structures and electrical conductivities of the ionic liquid compounds butyldimethylimidazolium tetrafluoroborate, hexafluorophosphate and hexafluoroantimonate". *Eur. J. Inorg. Chem. 2004*, 2313–2320 (**2004**).

[321] K. M. Dieter, J. C. J. Dymek, N. E. Heimer, J. W. Rovang & J. S. Wilkes: "Ionic Structure and Interactions in 1-Methyl-3-ethylimidazolium Chloride–$AlCl_3$ Molten Salts". *J. Am. Chem. Soc. 110*, 2722–2726 (**1988**).

[322] C. Hardacre, J. D. Holbrey & S. E. J. McMath: "A highly efficient synthetic procedure for deuteriating imidazoles and imidazolium salts". *Chem. Comm. 2001*, 367–368 (**2001**).

[323] R. Giernoth & D. Bankmann: "Transition–metal free ring deuteration of imidazolium ionic liquid cations". *Tetrahedr. Lett. 47*, 4293–4296 (**2006**).